Band 143 August 1955 Heft 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER,** München

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY SEP 30 '55

INHALT

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.

Stauff, J. und E. Ühlein, Kinetik der Protein-Denaturierung [I. Hitzedenaturierung des β-Lactoglobulins] (mit 8 Abb.) 1

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Thiele, H. und G. Andersen, Ionotrope Gele von Polyuronsäuren [III. Alginat und Pektin in nativen organisierten Gelen] (mit 7 Abb.) 21

Aus der Rubber-Stichting, Delft (Holland)

Schuur, G., Bemerkungen zu den Untersuchungen von „Ionotropen Gelen von Polyuronsäuren" von H. Thiele und G. Andersen 31

From the Chemical Dept. of the Lucknow University (India)

Chatterji, A. C. and P. Tewari, Charge and Stability of Colloids [XIX. Effect of non-electrolytes] 32

From the Department of Physical Chemistry, King's College, University of London

Jha, Sampad Dayal and Eric Rideal, Isothermal Balance I 36

Bücherbesprechungen 37

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 47

Referate 47

Berichtigung

Ühlein, E. und J. Stauff (Frankfurt a. M.), Lichtstreuungsapparatur für kinetische Untersuchungen, Kolloid-Z. **142,** 150 (1955) . . 64

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 143 August 1955 Heft 1

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.

Kinetik der Protein-Denaturierung

I. Hitze-Denaturierung des β-Lactoglobulins

Von J. Stauff und E. Ühlein

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juli 1955)

Einleitung

Die Denaturierung als charakteristische Reaktion der Proteine ist schon seit langem Gegenstand eingehender Untersuchungen*), da hierdurch Aufklärungen über wesentliche Merkmale dieser Substanzen zu erwarten sind. Trotz vielfältigen Beobachtungsmaterials herrscht immer noch Unklarheit über den Mechanismus der Denaturierung, ja selbst die Definition des Begriffes ist noch nicht eindeutig. Dies läßt vermuten, daß die bisherige Betrachtungsweise dieser Reaktion einen komplexen Vorgang erfaßte, der sich mit den angewandten Analysenmethoden nicht weiter auflösen ließ.

Putnam (1) betrachtet z. B. die Denaturierung mehr als physikalische oder intramolekulare Umgruppierung denn als chemische Änderung der Struktur des nativen Proteins. Sie führe demnach zu einer Variation der spezifischen räumlichen Anordnung ohne Hydrolyse von primären kovalenten Bindungen. Anson (2) dagegen nennt Denaturierung jede, also auch chemische Veränderung des Proteins, sofern keine Spaltung in kleinere Einheiten durch Hydrolyse von Hauptvalenzbindungen auftritt.

Das Bild wird vor allem dadurch verwirrt, daß Proteindenaturierungen auf viele Weisen und durch viele Mittel, sei es physikalischer oder chemischer Natur, hervorgerufen werden. Hierbei können sich auf verschiedenem Wege denaturierte Proteine gegenüber den angewandten analytischen Methoden auch sehr verschieden verhalten. Dadurch erhebt sich die Frage, ob vielfach vielleicht nur Erscheinungen erfaßt werden, die zwar offensichtlich mit dem Denaturierungsvorgang gekoppelt, aber (wie z. B. die Sulfhydrylgruppenbefreiung) als Folgeerscheinungen auch durch andere Einflüsse verursacht und gesteuert werden können? Solche müßten erst durch eine besondere Hypothese mit der Denaturierung in Zusammenhang gebracht werden.

Die vorherrschende Ansicht über den Mechanismus der Proteindenaturierung geht auf die Hypothese von Wu (3) zurück, nach welcher der wesentliche Schritt in der Auseinanderfaltung der im nativen Zustand gefalteten Peptidkette des Proteins zu sehen ist. Diese entfalteten Ketten gehen dann Sekundärreaktionen ein, die meistens in Zusammenlagerungen bestehen und zu völliger Koagulation des Proteins führen können. Fast alle Folgeerscheinungen der Denaturierung lassen sich mit Hilfe dieser Hypothese verständlich machen, z. B. Strukturänderung von der α- in die β-Keratinform, Viskositätserhöhung, Löslichkeitserniedrigung, Änderung der optischen Drehung, Reaktionsfähigkeit usw. [siehe (1) und (2)]. Ebenso ist die Reversibilität mancher Denaturierungen gegenüber der bei den meisten Proteinen überwiegenden Irreversibilität als Entfaltung und Wiederfaltung der Ketten denkbar. Andererseits wird aber auch — z. B. von Doty (4) — die Ansicht vertreten, daß etwa bei der Harnstoffdenaturierung des Serumalbumins der Vorgang in einer intramolekularen Quellung besteht. Verfeinerungen dieses grob umrissenen Bildes müssen berücksichtigen, daß das native Protein nach Pauling und Corey (5, 6) mit hoher Wahrscheinlichkeit aus einer spiraligen Aufwicklung (α-Helix) der Peptidkette besteht, die bei der Entfaltung in den gestreckten β-Keratinzustand übergeht; auch müssen sie die Rolle der vielfach beobachteten Spaltungen und Zusammenlagerungen, die der Dissoziation der ionischen Gruppen, der H-Brücken, des Einflusses bestimmter zugesetzter Substanzen u. a. m. klären.

*) Siehe zusammenfassende Darstellungen von Putnam (1) und Anson (2).

Das Bild bietet noch den Vorteil, daß es die Deutung der reaktionskinetischen Verhältnisse der Denaturierung ermöglicht. Die Aktivierungsenergie der meisten Denaturierungen durch Wärme weist derartig hohe Beträge auf, daß man nach der klassischen Stoßtheorie eigentlich überhaupt keine merkliche Geschwindigkeit beobachten sollte. Nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von Eyring und Stearn (7, 8) kann die Geschwindigkeitskonstante einer unimolekularen Reaktion dargestellt werden durch

$$k' = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \qquad (1)$$

k' = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,
k = Boltzmann-Konstante,
h = Plancksche Konstante,
T = absolute Temperatur,
R = Gaskonstante,
G^* = freie Enthalpie der Aktivierung im Standardzustand,

wobei

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \qquad (2)$$

H^*= Wärmeinhalt im Standardzustand,
S^* = Entropie im Standardzustand,

und (kT/h) die sogenannte „Universalfrequenz" ist [vgl. hierzu: Glasstone, Laidler und Eyring (9)]. $\Delta H^* = \Delta E - RT$ ist praktisch gleich der Aktivierungsenergie ΔE, so daß man erhält:

$$k' = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta E - RT}{RT}} \qquad (3)$$

Wenn bei den hohen Aktivierungsenergien der Denaturierung trotzdem eine erhebliche Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird, so kann das jetzt dadurch gedeutet werden, daß die Aktivierungsentropie ebenfalls hohe Werte besitzen muß, so daß für ΔE Werte resultieren, die mit den Beobachtungen im Einklang stehen. Wenn sich das Protein bei der Aktivierung entfaltet, würde dies eine erhebliche Zunahme der Aktivierungsentropie bedeuten, die große Beträge der Aktivierungswärme ΔH^* kompensieren kann.

Dieses Bild kann jedoch nur verwendet werden, wenn sich die Geschwindigkeit der Denaturierung durch eine Gleichung 1. Ordnung darstellen läßt, in welcher die auftretende Konstante einer monomolekularen Reaktion entspricht. Derartiges mag bei vielen Proteinen der Fall sein, bei mindestens ebenso vielen ist die Kinetik komplizierter. Es ist nämlich unwahrscheinlich, daß in allen Fällen die Entfaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der sicherlich vorliegenden Reaktionsfolge ist, so daß das Auftreten einer 1. Reaktionsordnung noch nichts Zwingendes aussagt. Beispielsweise wurde von Steinhardt (10) darauf hingewiesen, daß die Berücksichtigung der Dissoziation der ionisierbaren Gruppen auch andere Deutungen zuläßt.

Zur Nachprüfung der Theorie der Entfaltung und der Anwendbarkeit der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten auf diese Vorstellung muß demnach die Kinetik der Denaturierung so genau wie möglich bekannt sein, wobei ersichtlich sein muß, in welcher Weise die Phase der Entfaltung das Geschehen bestimmt. Hierzu war es notwendig, eine in physikalisch-chemischer Hinsicht einwandfreie Methodik zu finden, die eine Nachprüfung der Verhältnisse an einem bereits anderweitig untersuchten Protein gestattet, um so die Möglichkeit zur Heranziehung von Vergleichsergebnissen zu haben. Als Substanz wurde deshalb kristallisiertes β-Lactoglobulin verwendet, dessen Denaturierung durch Wärme mit Hilfe der Lichtstreuungsmethode verfolgt werden konnte.

I. Methodik

Meßanordnung

Da Proteine bekanntlich schon durch schwache chemische und physikalische Einflüsse denaturieren, muß jede Untersuchungsmethode zunächst Gewähr bieten, nicht selbst denaturierungsauslösend zu wirken. Im Bereiche des sichtbaren Spektrums sind bisher keine Proteindenaturierungen durch Lichteinstrahlung beobachtet worden. Trübungsmessungen wurden daher schon seit langem zur Verfolgung des Denaturierungsvorganges herangezogen. Aber erst die neuere Entwicklung der auf Rayleigh, Mie*) u. a. zurückgehenden Lichtstreuungstheorie versprach eine erfolgreiche Verwertung von Streulichtmessungen. Durch die Überlegungen von Debye, Zimm, Doty*) u. a. ist bekannt, daß die Streuintensität von gelösten Partikeln der Größe zwischen einem Zehntel und der ganzen Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes zu Aussagen über ihre Größe und Längendimension führt. Seit

*) Siehe zusammenfassende Darstellung der Theorie und Methodik bei Stuart (12).

der Entwicklung von Photozellen mit extrem hoher Anzeigeempfindlichkeit (Sekundärelektronenvervielfacher mit etwa 10^7facher Verstärkung) bestand grundsätzlich die Möglichkeit, direkte Messungen des gestreuten Lichtes vorzunehmen und die Aussagen der Theorie auch für die Untersuchung von Proteindenaturierungen heranzuziehen.

Die Verfolgung der Denaturierung eines Proteins durch Trübungsmessungen an herauspipettierten Lösungen nach definierten Zeiträumen, wie sie von Fischer (11) durchgeführt wurde, ist in methodischer Hinsicht bedenklich, weniger wegen des nichtkontinuierlichen Reaktionsablaufes, als weil durch die Manipulationen beim Pipettieren die Gefahr der Denaturierungsauslösung besteht. Außerdem ist keine Gewähr vorhanden, daß der molekulare Zustand in der Lösung vom Augenblicke der Unterbrechung bis zur Messung im Instrument der gleiche bleibt. Eine kontinuierliche Messung der Streuintensität während der Denaturierung sollte zu einwandfreien Aussagen berechtigt sein. Deshalb wurde eine entsprechende Meßanordnung entwickelt, wie sie Abb. 1 im Prinzip wiedergibt und wie sie in einer vorhergehenden Arbeit eingehend beschrieben ist (13):

Die Meßlösung befindet sich in der Küvette (*K*) innerhalb eines Temperiermantels aus Kupfer (*B*). Das Licht einer Höchstdruck-Quecksilberdampflampe (*L*) tritt durch den Küvettenboden über ein (nicht eingezeichnetes) optisches System und einen Umlenkspiegel (*U*) in die Lösung ein. Das durchtretende Licht wird in einem aufgesetzten „Lichtfänger" (*LF*) absorbiert, der

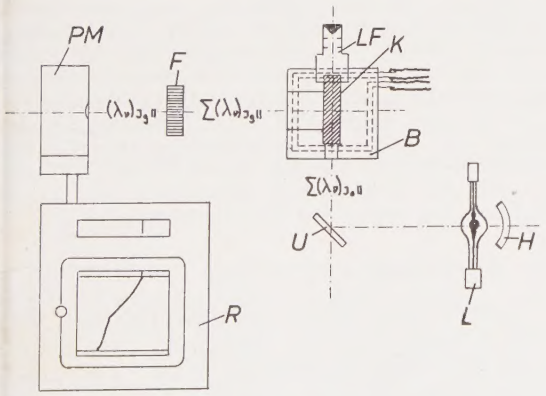


Abb. 1. Meßanordnung für die Untersuchung der Hitzedenaturierung von Proteinlösungen. B Kupferblock mit Temperiereinrichtung, F Lichtfilter zur Ausblendung der gewünschten Wellenlänge, H Hohlspiegel, K Küvette, L Lichtquelle, LF Lichtfänger, PM Photo-Multiplier, R Registriergerät, U Umlenkspiegel (optische Systeme für Primär- und Streulicht, sowie Wärme- und UV-Filter nicht eingezeichnet).

als idealer „schwarzer Körper" ausgebildet ist. Das Streulicht hingegen wird vor einer Küvettenseitenwand durch ein Lichtfilter (*F*) monochromatisiert und auf der Kathode eines Sekundärelektronenvervielfachers (*PM*) fokussiert. Die Registrierung des an der Anode auftreffenden verstärkten Photostromes erfolgt automatisch durch ein elektronisches Schreibgerät (*R*), dessen Papiervorschub mit konstanter Geschwindigkeit erfolgt.

Die Versuche wurden bis auf einige besonders bezeichnete bei konstanter Wellenlänge (436 mμ) ausgeführt, und in jedem Falle fand eine Quarzküvette Verwendung. Durch Anschluß des Kupferblockes *A* der Apparatur an einen Ultrathermostaten wurde die Meßlösung auf der gewünschten Untersuchungstemperatur gehalten. Vor jedem Versuch diente die frische Lösung des nativen Proteins im Block *B* als Standard, die durch eine vorausgegangene Molekulargewichtsbestimmung (13) auf die ihr entsprechende Benzolstreuung geeicht war. Da häufig eine Auslösung der Denaturierung bereits durch Erschütterung der Lösung in der Küvette zu beobachten war, mußte auf das zwischenzeitliche Einschieben des Standards in den Lichtweg verzichtet werden. Jedoch zeigten einige Kontrollen mit frischer nativer Lösung nach Abbruch der Denaturierung, daß die Voraussetzung von Intensitätskonstanz der Lichtquelle und Empfindlichkeit des Indikator-Meßinstrumentes innerhalb vernünftiger Fehlergrenzen durchaus berechtigt war.

a) „Unterbrechungsversuche" (siehe Kapitel II) wurden folgendermaßen durchgeführt:

Eingewogene Lösungen des nativen Proteins brachte man in einem abgedeckten Reagenzglas aus Quarz in das Wasserbad eines Ultrathermostaten, der auf die gewünschte Versuchstemperatur eingestellt war. Nach der entsprechenden Denaturierungszeit wurde die Meßlösung durch Eintauchen des Reagenzglases in Eiswasser abgeschreckt und etwa 20 Minuten bei 0° C gehalten. Danach wurden die gewünschten Verdünnungsreihen (in der Regel 5 verschiedene Konzentrationen) in 10 cm^3-Meßkolben angesetzt. Nach Zentrifugieren der Lösungen jeder Versuchsreihe (30 Minuten bei 18 000 U/min.) erfolgte die Durchführung der Lichtstreuungsmessungen im Meßblock *B*, anschließend die Ermittlung der Brechungsindexdifferenzen in einem Differentialrefraktometer.

b) Fehlerquellen bei den Lichtstreuungsmessungen:

Die Erfahrung zeigte, daß in der Regel zwei bis fünf Minuten erforderlich sind, um die Meßlösung in der Küvette auf die gewünschte Versuchstemperatur zu bringen. Erst nach dieser „Anwärmperiode" der nativen Proteinlösung sind deshalb sämtliche Messungen für die quantitative Auswertung brauchbar, da die bereits vorher einsetzende Denaturierung nicht bei konstanter (und noch unterhalb der gewünschten) Meßtemperatur erfolgte. Eine weitere beträchtliche Fehlerquelle bot sich dadurch, daß sich die einzelnen Denaturierungsversuche häufig über Stunden hinzogen. Verursacht durch die ziemlich hohen Meßtemperaturen konnte so die Verdunstung von Wasser aus der Lösung schon beträchtliches Ausmaß erreichen. Dabei lag aber die Gefahr weniger in der dadurch bedingten Konzentrationszunahme (etwa 5% pro Stunde), da der wesentliche Anteil der ursprünglich in der verdunsteten Wassermenge gelösten Proteinsubstanz an den Küvettenwänden oberhalb der neuen Oberfläche hängen blieb, auch war die Gefahr einer Streuungszunahme durch Erfassung von Reflexionen am gesunkenen Meniskus der Lösung durch das Indikator-Meßinstrument aus-

geschlossen. Bedenklich dagegen war die Möglichkeit, daß vom Innern des Lichtfängers aus Kondenswasser in die Lösung hätte zurücktropfen können. Dadurch wären evtl. Staubpartikel in die Lösung gelangt, auch hätte dies Denaturierungsauslösung durch Erschütterung zur Folge haben können. Durch Ausstopfen des Lichtfängers mit schwarzem Filtrierpapier wurde dem erfolgreich begegnet.

c) Substanz

Als Substanz wurde β-Lactoglobulin (Pentex, 3mal krist.)*) verwendet, dessen Stickstoffgehalt nach der Methode von Dumas zu 14,47 $\pm$ 0,8% bestimmt wurde**) [nach Moore und Stein (14) für Trockensubstanz: 15,6%]. Sämtliche Konzentrationsangaben beziehen sich, falls nicht anderes vermerkt, auf die Einwaage in Gramm pro 100 cm³. Soweit Molekulargewichte angegeben werden, wurden diese auf der Basis der Konzentration an Trockensubstanz berechnet.

Zur Reinheitsprüfung wurden 0,5%ige Lösungen des Proteins (in Phosphatpuffer von $p_H = 7{,}0$; Ionenstärke = 0,1) im Mikro-Elektrophoresegerät nach Antweiler***) untersucht, wobei sie einheitliche Wanderungsgeschwindigkeiten zeigten.

Bei vorbereitenden Versuchen fand ein 1mal krist. Präparat Verwendung, das nach der Vorschrift von Cecil und Ogston (15) aus Magermilchpulver isoliert worden war.

d) Herstellung der Lösungen

Die Einwaagen wurden auf einer Halbmikro-Analysenwaage vorgenommen und die Substanz in 10 cm³-Meßkolben in den entsprechenden Pufferlösungsn gelöst. Letztere hatten (abgesehen von einigen Versuchen im sauren Bereich bei Ionenstärke 0,01) die Ionenstärke 0,1, während die p_H-Werte mit dem Acidometer nach Lange****) unter Verwendung einer, für kleine Lösungsvolumen besonders geeigneten Glaselektrode nach Stauff*****) eingestellt wurden. Im Bereiche unterhalb des isoelektrischen Punktes kamen Acetatpuffer, im schwach alkalischen Phosphatpuffer und bei p_H-Werten oberhalb 8,0 der Universalpuffer nach Michaelis (16) zur Anwendung. Die Kontrollen der Proteinkonzentrationen erfolgten durch Bestimmung der Brechungsindexdifferenzen mit dem Flüssigkeitsinterferometer nach Haber und Löwe (17), das auch zur Bestimmung der Brechungsindexinkremente bei den Unterbrechungsversuchen benutzt wurde. Die Entstaubung der Lösungen erfolgte in jedem Falle durch 30minutiges Zentrifugieren bei 18000 U/Min.

e) Normierung der Streuwerte

Sämtliche in den Tabellen und Diagrammen angegebenen Streuwerte S sind auf die Eigenstreuung des Benzols im Kupferblock B normiert, wobei sich die Streuvolumina zwischen den Blöcken A und B wie 0,72 : 1,0 verhalten. Um vergleichbare Werte zu gewinnen, mußte ferner die Temperaturabhängigkeit der Lichtstreuung berücksichtigt werden, was eine weitere Normierung auf 25° C als Bezugstemperatur notwendig machte. (Die Änderung des Brechungsindex n_0 bei 90° betrug etwa 0,5% und wurde nicht berücksichtigt.)

Nach der Theorie der Lichtstreuung (12) gilt:

$$\frac{H\,c}{\tau_i} = \frac{d}{dc}\left(\frac{\pi}{R\,T_i}\right) = \frac{1}{R\,T_i}\frac{d\pi}{dc} \qquad [4]$$

c = Konzentration der gelösten Substanz in g/cm³
π = osmotischer Druck der Lösung
R = Gaskonstante
T_i = absolute Temperatur der Lösung beim Versuch i
τ_i = Trübung der Lösung bei der Temperatur T_i

$$H = \frac{32}{3}\pi^3 n_o^2 \left(\frac{n - n_o}{c}\right)^2 \frac{1}{N_L \cdot \lambda^4}$$

also ist:

$$\tau_i = R T_i\, H c \frac{1}{d\pi/dc}$$

n_o = Brechungsindex des Lösungsmittels
n = Brechungsindex der Lösung
N_L = Loschmidtsche Zahl
λ = Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes im Vakuum

und folglich:

$$\tau_j = \tau_i \cdot \frac{T_j}{T_i} \qquad [5]$$

Da für t_1 die Raumtemperatur (25° C) einzusetzen ist, ergibt sich für die einzelnen Meßtemperaturen t_2 als Verhältnis T_2/T_1:

t_2	T_2/T_1
69° C	1,15
75° C	1,17
81° C	1,19
87° C	1,21
90° C	1,22
93° C	1,23

f) Verhalten des Lösungsmittels bei der Temperierung

Die experimentelle Prüfung ergab, daß das Lösungsmittel während einer etwa 5minutigen Anwärmperiode zunächst Zunahme seiner Lichtstreuung erfährt, dann aber der Streuwert konstant bleibt. Letzteres wurde in Versuch Nr. 145 70 Minuten lang kontrolliert. Dadurch ist bewiesen, daß die während eines Denaturierungsversuches beobachtbare Zunahme der Streuintensität nicht durch das Lösungsmittel (im erwähnten Falle handelt es sich um Phosphatpuffer von $p_H = 7{,}0$ und Ionenstärke = 0,1) bedingt ist. Im übrigen lag die Lösungsmittelstreuung nach der Anwärmperiode genau um den Faktor höher (1,21), wie er auch der theoretischen Berechnung (hier für die Temperierung von 25° auf 87° C) entsprach.

II. *Ergebnisse*

Abb. 2 gibt das Versuchsprotokoll Nr. 161 wieder, das die Zunahme der Streuintensität mit fortschreitender Denaturierung zeigt. Dieses Beispiel steht hier für etwa 100 im Verlaufe der vorliegenden Arbeit durchgeführte Denaturierungsversuche mit Zeitdauern zwischen 20 Minuten und 5 Stunden. Sämtliche Protokolle zeigten in mehr oder minder ausgeprägter Form den gleichen charakteristischen Kurvenzug,

*) β-Lactoglobulin, Bovine Origin. B 4804, Pentex Inc., Kankakee, Illinois.

**) Im Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M. durchgeführt.

***) Boskamp Gerätebau K.G., Hersel (über Bonn).

****) Modell IV, Dr. B. Lange, Berlin-Zehlendorf.

*****) DBP angemeldet.

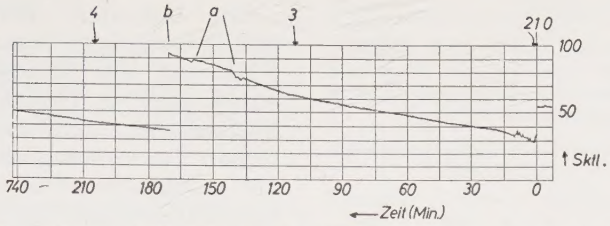


Abb. 2. Wiedergabe des Versuchsprotokolls Nr. 161, das den Denaturierungsverlauf einer 0,1% igen Lösung von β-Lactoglobulin in Phosphatpuffer ($p_H = 7{,}2$; Ionenstärke $= 0{,}1$) bei 81° C zeigt. Beispiel für deutlichen linearen Anstieg der Trübung in den einzelnen Denaturierungsperioden. 0 Eigenstreuung der nativen Substanz (Block B), 1 Beginn der 1. Periode (Block A), 2 Beginn der 2. Periode (Block A), 3 Beginn der 3. Periode (Block A), 4 Beginn der 4. Periode (Block A), a) Störung der Lichtquelle, b) Umschalten auf geringere Empfindlichkeit des Registriergerätes.

bei dem sich deutlich verschiedene Perioden unterscheiden lassen. Je nach Versuchstemperatur, Proteinkonzentration, p_H-Wert und Ionenstärke des verwendeten Puffers war der Anstieg der Streuintensität mit fortschreitender Zeit innerhalb der einzelnen Perioden mehr oder minder steil. Konnte durch geeignete Auswahl der Varianten die Dauer der einzelnen Perioden möglichst ausgedehnt werden, so zeigte es sich, daß (abgesehen von kurzen Übergangsstücken) die Lichtstreuung innerhalb einzelner Perioden praktisch linear mit der Zeit zunahm.

Diese Betrachtungen verdeutlichen, daß die Hitzedenaturierung des β-Lactoglobulins nicht kontinuierlich, sondern stufenförmig*) abläuft. Es lassen sich vor der eigentlichen Ausflockung vier Perioden unterscheiden, für die folgende Merkmale charakteristisch sind:

1. *Periode:*

Sie umfaßt den Zeitraum vom Einbringen der Lösung in den Meßblock bis zur Einstellung des Streuungsminimums. Im Gegensatz zu den übrigen Denaturierungsperioden zeigt sich hier ein Abfall der Streuintensität mit fortschreitender Zeit.

2. *Periode:*

Sie setzt am Streuungsminimum ein. In ihrem Verlaufe nimmt der Anstieg der Lichtstreuung mit der Zeit stetig ab. Der steile Teil der Kurve setzt unmittelbar nach Periodenbeginn ein und umfaßt in der Regel nur wenige Minuten. Die Kurve läuft dann meist sehr flach aus und wird (in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen) bisweilen sehr schnell, manchmal aber erst nach verhältnismäßig langer Zeit durch das Einsetzen der nächsten Periode beendet.

3. *Periode:*

Diese Denaturierungsperiode zeigt ziemlich lineare Zunahme der Streuintensität, wobei letztere größer ist als im flachen Abschnitt der 2. Periode, meist (bei $\pm$ 2 p_H-Einheiten vom isoelektrischen Punkt) auch die ihres steilsten Teiles übertrifft.

4. *Periode:*

Hier zeigt die Lichtstreuung von Anfang an über weite Zeiträume hinweg linearen Verlauf, wobei der Anstieg stets größer ist als während der 3. Periode. Bei hinreichend langer Beobachtungszeit zeigt sich, (unter der Voraussetzung, daß noch keine Flokkung eintrat) eine allmähliche Änderung des Streuungsverlaufes, bis die Einstellung eines nahezu konstanten Endwertes.

1. *Temperaturabhängigkeit der Lichtstreuungsänderung während der Hitzedenaturierung*

Nacheinander wurden 0,5-, 0,2-, 0,1- und 0,05 %ige Lösungen von β-Lactoglobulin in Phosphatpuffer ($p_H = 7{,}0$, Ionenstärke $= 0{,}1$) bei den Temperaturen 69°, 75°, 81°, 87°, 90° und 93° C denaturiert.

Abb. 3 gibt als Beispiel die Zeitabhängigkeit der Streuintensitäten von 0,2 %igen Proteinlösungen für verschiedene Temperaturen wieder. Deutlich ist hier das Einsetzen der verschiedenen Denaturierungsperioden zu erkennen, ferner, daß an den Periodenanfängen die Trübungswerte bei sämtlichen Versuchstemperaturen etwa den gleichen Betrag erreichen. Außerdem zeigt es sich, daß die Denaturierung am

*) Die gleichen Denaturierungsperioden konnten auch bei der polarimetrischen Untersuchung von 0,2% igen Phosphatpufferlösungen ($p_H = 7{,}0$; Ionenstärke $= 0{,}1$) des gleichen Proteins festgestellt werden.

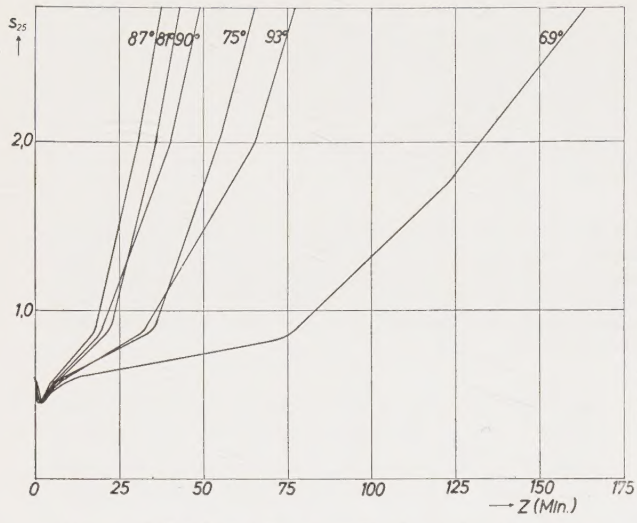


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der Trübung bei der Hitzedenaturierung von β-Lactoglobulin (0,2% ige Lösungen in Phosphatpuffer von $p_H = 7{,}0$; Ionenstärke=0,1) bei verschiedenen Temperaturen (Block A).

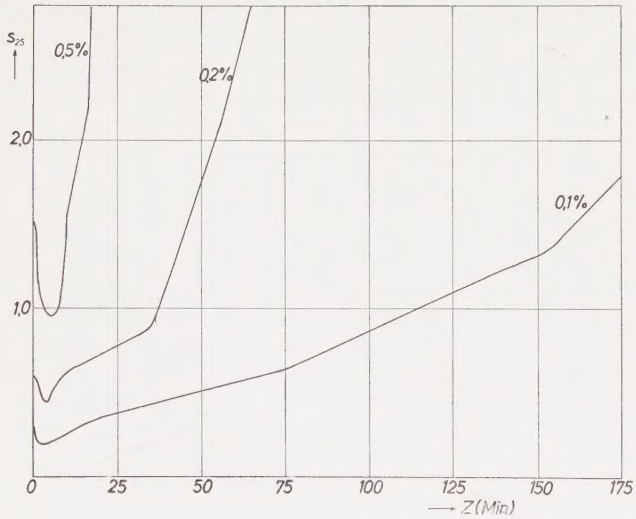


Abb. 4. Zeitabhängigkeit der Trübung bei der Hitzedenaturierung bei 75° C von β-Lactoglobulinlösungen verschiedener Konzentration in Phosphatpuffer (p_H = 7,0; Ionenstärke = 0,1) (Block A).

schnellsten bei 87° C verläuft und bei höheren Temperaturen wieder langsamer wird. Jedoch ist die Abnahme der Denaturierungsgeschwindigkeit oberhalb 87° C größer als die Zunahme unterhalb dieser Temperatur.

Diese Beobachtungen konnten auch mit den Lösungen der übrigen Konzentrationen festgestellt werden. Dabei ergab sich auch, daß die Streuwerte vollständig denaturierter Lösungen (bei der Konzentration 0,5 % bestimmt) mit steigender Meßtemperatur zunehmen.

Die aus den Aufnahmen ermittelten Zeiten zwischen Versuchsbeginn und dem Einsetzen der einzelnen Denaturierungsstufen sind in Tabelle 1 für die einzelnen Meßtemperaturen und Proteinkonzentrationen zusammengestellt. Tabelle 2 enthält die entsprechenden Neigungen dS/dt der Denaturierungskurven in den einzelnen Perioden, während Tabelle 3 die Streuendwerte von 0,5 %igen Lösungen nach 150 Minuten Denaturierungszeit wiedergibt.

Tabelle 1

Zeiten bis zum Einsetzen der einzelnen Denaturierungsperioden verschieden konzentrierter Phosphatpufferlösungen ($p_H = 7{,}0$; Ionenstärke = 0,1) von β-Lactoglobulin bei den jeweiligen Meßtemperaturen

$p_H = 7{,}0$, $\mu = 0{,}1$

Versuch Nr.	c	Zeit bis Periodenbeginn (Min.) 2. Per.	3. Per.	4. Per.	$T°$ C
121	0,2	3,0	75	122	69
120	0,5		35	65	
112	0,1	2,5	68	152	75
110, 134, 136	0,2	4,0	33	56	
111	0,5	4,5	16	23	
115	0,1	2,0	50	125	81
126, 128	0,2	2,5	21	33	
119	0,5	3,0	12	20	
101, 125	0,05			202	87
100	0,1		35	75	
97, 132, 133, 135,	0,2	2,0	18,5	36	
98, 123	0,5	2,0	7,5	14	
124	0,05			150	90
94, 95	0,1		32	81	
96, 129	0,2	1,5	23	43	
107	0,1		40	127	93
108, 131	0,2	1,0	28	58	
109	0,5		8	15	

Tabelle 2

Neigungen dS/dt in den einzelnen Denaturierungsperioden verschieden konzentrierter Phosphatpufferlösungen ($p_H = 7{,}0$; Ionenstärke = 0,1) von β-Lactoglobulin bei den jeweiligen Meßtemperaturen

$p_H = 7{,}0$, $\mu = 0{,}1$

Versuch Nr.	c	dS/dt 2. Per.	3. Per.	4. Per.	$T°$ C
121	0,2	0,012	0,019	0,032	69
120	0,5		0,175	0,235	
112	0,1	0,0063	0,0163	0,0232	75
110, 134, 136	0,2	0,0094	0,057	0,098	
111	0,5		0,78	0,85	
115	0,1	0,01	0,023	0,038	81
116, 126, 128	0,2	0,022	0,074	0,131	
119	0,5		1,0	1,16	
100	0,1		0,03	0,0388	87
97, 132, 133, 135	0,2	0,03	0,08	0,182	
98, 123	0,5		1,1	2,12	
94	0,1		0,006	0,0163	90
96, 129	0,2	0,036	0,08	0,140	
107	0,1		0,0038	0,0072	93
108, 131	0,2		0,042	0,064	
109	0,5		0,8	1,6	

Tabelle 3

Streuendwerte S_{25} von 0,5%igen Lösungen von β-Lactoglobulin in Phosphatpuffer ($p_H = 7{,}0$; Ionenstärke = 0,1) bei verschiedenen Meßtemperaturen nach 150 Minuten Denaturierungszeit

$t = 150$ Min., $c = 0{,}5\%$, $p_H = 7{,}0$, $\mu = 0{,}1$		
Versuch Nr.	$T°$ C	S_{25}
120	69	30
111	75	38
119	81	55
98	87	56
109	93	61

Tabelle 4

Zeiten bis zum Einsetzen der einzelnen Denaturierungsperioden bei 81° C in 0,1%igen Lösungen von β-Lactoglobulin in Puffern der Ionenstärke 0,1 bei verschiedenen p_H-Werten

$c = 0{,}1\%$, $\mu = 0{,}1$, $T = 81°$ C				
Versuch Nr.	p_H	Zeit bis zum Beginn 2. Per.	3. Per.	4. Per.
177, 180	3,6	2	20	28
176	3,8	2,5	60	90
175	4,0	2	30	42
179	4,6	3	4	4,5
174	5,2		3,5	
160	5,8	4	9	11
156	6,0	3,5	18	23
162	6,2	3	27	35
159	6,4	2,8	26	35
158	6,6	2,5	37	59
157	6,8	2,2	40	75
115	7,0	2	60	125
161	7,2	1,5	110	210
163	7,4	1,0	160	410
164	7,6	0,7	210	
165	7,8	0,5		

Tabelle 5

Neigungen dS/dt in den einzelnen Denaturierungsperioden bei 81° C von 0,1%igen Lösungen von β-Lactoglobulin in Puffern der Ionenstärke 0,1 bei verschiedenen p_H-Werten

$c = 0{,}1$, $\mu = 0{,}1$, $T = 81°$ C				
Versuch Nr.	p_H	dS/dt 2. Per.	3. Per.	4. Per.
177, 180	3,6	0,022	0,13	0,5
176	3,8		0,04	0,14
175	4,0	0,026	0,1	0,17
179	4,6			
174	5,2			
160	5,8		0,20	1,6
156	6,0	0,01	0,19	1,0
162	6,2	0,0061	0,11	0,20
159	6,4	0,0072	0,12	0,17
158	6,6	0,009	0,05	0,074
157	6,8	0,014	0,036	0,055
115	7,0	0,01	0,023	0,038
161	7,2	0,016	0,01	0,017
163	7,4	0,016	0,005	0,008
164	7,6	0,017	0,002	
165	7,8	0,016		
166	8,0	0,012		
181	8,6	0,020		
182	9,2	0,020		

Tabelle 6

Vergleich der Zeiten bis zum Erreichen definierter Streuwerte S_{25} bei 81° C bei der Denaturierung von Acetatpufferlösungen (Ionenstärke = 0,1) verschiedener Acidität von β-Lactoglobulin ($c = 0{,}1\%$)

$c = 0{,}1\%$, $\mu = 0{,}1$, $T = 81°$ C				
Versuch Nr.	p_H	Zeitbedarf (Min.) bis zum Erreichen von $S_{25}=1{,}35$	$S_{25}=3{,}85$	$S_{25}=8{,}0$
174	5,2	5,7	6,2	6,7
179	4,6	5,4	5,8	6,2
175	4,0	41	52	62
176	3,8	87	110	131
177, 180	3,6	24	30	36

Tabelle 7

Vergleich der Zeiten bis zum Erreichen definierter Streuwerte S_{25} bei der Denaturierungstemperatur 81° C in Acetatpufferlösungen der Ionenstärken 0,1 und 0,01 von β-Lactoglobulin der Konzentration 0,1%

$c = 0{,}1\%$, $T = 81°$ C							
Zeit (Min.) bis zum Erreichen von: $S_{0,1}$: $S_{0,01}$							
Versuch Nr.	p_H	$S_{25} = 1{,}35$		$S_{25} = 3{,}85$		S_{25} =1,35	S_{25} =3,85
		μ=0,1	μ= 0,01	μ=0,1	μ= 0,01		
169	5,2	5,7	3,4	6,2	4,0	1,68	1,55
170	4,6	4,6	3,2	5,8	4,0	1,44	1,45
171	4,0	41	45	52	52	0,92	1,0

2. *Konzentrationsabhängigkeit der Lichtstreuungsänderung bei der Hitzedenaturierung*

Durch die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Versuche lagen die Aufnahmen für die Konzentrationen 0,5, 0,2, 0,1 und 0,05% von β-Lactoglobulin in Phosphatpufferlösungen ($p_H = 7{,}0$; Ionenstärke = 0,1) vor, deren Denaturierungsablauf bei den sechs verschiedenen Versuchstemperaturen verfolgt wurde.

Abb. 4 gibt die Verhältnisse für die Konzentrationen 0,5, 0,2 und 0,1% bei 75° C wieder. Danach verläuft die Denaturierung um so schneller, je größer die Proteinkonzentration in der Lösung ist. In sämtlichen Perioden, mit Ausnahme der ersten, ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer; die Perioden sind entsprechend kürzer. In der ersten Periode liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: die Periodenlänge nimmt mit steigender Konzentration zu (Abb. 4).

Tabelle 1 sind die Zeiten bis Periodenbeginn, Tabelle 2 die entsprechenden Neigungen dS/dt für die einzelnen Versuchstemperaturen zu entnehmen.

3. p_H-*Abhängigkeit der Lichtstreuungsänderung bei der Hitzedenaturierung*

0,1%ige Lösungen des Proteins wurden in Puffern der Ionenstärke 0,1 bei 81° C bei folgenden p_H-Werten denaturiert:
3,6; 3,8; 4,0; 4,6 (in Acetatpuffer)
5,2 (in Kochsalz)
5,8; 6,0; 6,2; 6,4; 6,6; 6,8; 7,0; 7,2; 7,4; 7,6; 7,8 (in Phosphatpuffer)
8,0; 8,6; 9,2 [in Universalpuffer nach Michaelis (16)].

Die Protokolle der Versuche an den Lösungen in Universalpuffer nach Michaelis konnten nicht ausgewertet werden, da in diesem p_H-Bereich die Denaturierungsgeschwindigkeit (zumindest in den Anfangsstufen) zu gering war.

Abb. 5a zeigt den Denaturierungsablauf in den Phosphatpufferlösungen, wobei die Zeiten im logarithmischen Maßstab (mit 10 Minuten beginnend) aufgetragen sind, Abb. 5b das Entsprechende für die mit Acetatpuffer eingestellten Lösungen. Auch bei dieser Darstellung sind die Perioden 2, 3 und 4 gut zu unterscheiden, außerdem wird deutlich, daß der *S*-Wert zu Beginn und Ende der 3. Periode von der Acidität der Lösung unabhängig ist. Im sauren Bereich (vom isoelektrischen Punkt aus gesehen, der nach (18) etwa bei $p_H = 5{,}1$ liegt) durchläuft die Denaturierungsgeschwindigkeit bei $p_H = 3{,}8$ offensichtlich ein Minimum.

Für die p_H-Versuche sind in Tabelle 4 die ermittelten Zeiten bis zum jeweiligen Periodenbeginn zusammengestellt, in Tabelle 5 analog die dS/dt-Werte für die einzelnen Perioden.

In Tabelle 6 werden für die p_H-Werte 3,6; 3,8; 4,0; 4,6 und 5,2 die Zeiten bis zum Erreichen bestimmter Streuwerte bei der Denaturierung der einzelnen Lösungen miteinander verglichen.

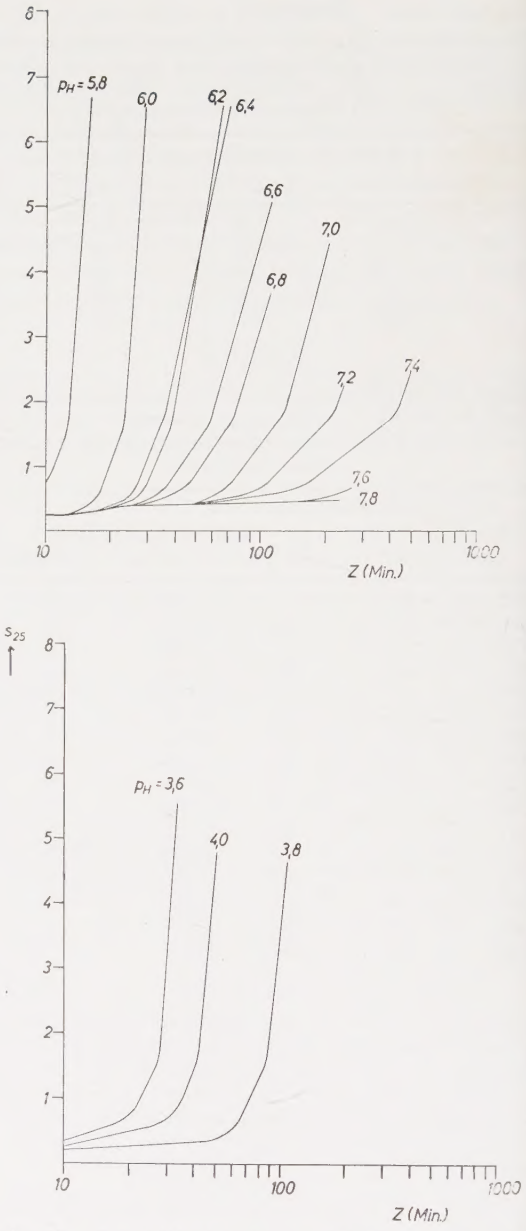


Abb. 5. Zeitabhängigkeit der Trübung bei der Hitzedenaturierung bei 81° C von β-Lactoglobulinlösungen in Puffern der Ionenstärke 0,1 bei verschiedenen p_H-Werten (Block A). 5a) im alkalischen Bereich (vom isoelektrischen Punkt aus gesehen), 5b) im sauren Bereich (vom isoelektrischen Punkt aus gesehen).

4. *Abhängigkeit der Lichtstreuungsänderung bei der Hitzedenaturierung von der Ionenstärke*

Lösungen des β-Lactoglobulins in Acetatpuffer mit den Ionenstärken 0,1 und 0,01 wurden bei 81° C bei den p_H-Werten 3,4; 3,8; 4,0; 4,6 und 5,2 denaturiert.

Dabei ergab sich, daß die Lösungen schwächerer Ionenstärke des Puffers bei den drei höheren p_H-Werten schneller denaturierten. Der Unterschied zwischen beiden Lösungen verschiedener Ionenstärke war am geringsten bei $p_H = 4{,}0$. Während bei der Ionenstärke = 0,1 das Protein in den Lösungen der p_H-Werte 3,6 und 3,8 noch durchaus mit meßbarer Geschwindigkeit denaturiert werden konnte, ja die Denaturierungsgeschwindigkeit bei $p_H = 3{,}6$ sogar wieder zunahm, war sie in den Lösungen mit der Ionenstärke = 0,01 unmeßbar klein.

In Tabelle 7 werden die Zeiten bis zur Einstellung zweier bestimmter Streuwerte bei p_H' 4,0; 4,6 und 5,2 aufgeführt. Diese liegen die in den Lösungen der beiden Ionenstärken jeweils innerhalb der gleichen Denaturierungsperiode liegen, einander gegenübergestellt.

Allerdings sind die Versuche mit verschiedenen Ionenstärken insofern nicht direkt vergleichbar, als die p_H-Werte der Lösungen nur bei Raumtemperatur eingestellt wurden; die Temperaturabhängigkeit ist auch bei gleichem Puffer dann verschieden, wenn Unterschiede in den Ionenstärken vorliegen.

5. *Streuintensitäten in Lösungen, bei denen die Proteindenaturierung nach definierten Zeiträumen durch Abschrecken unterbrochen wurde (Unterbrechungsversuche)*

Lösungen von β-Lactoglobulin der Konzentrationen 0,5, 0,2 und 0,1% in Phosphatpuffer (p_H = 7,0; Ionenstärke = 0,1) wurden auf 81° C erwärmt und die Denaturierung nach 20, bzw. 30 oder 60 Minuten unterbrochen. Ein weiterer Versuch erfolgte bei 93° C mit einer 0,5%igen Lösung, wobei die Unterbrechung nach 20 Minuten vorgenommen wurde. Von den abgeschreckten Lösungen wurden Verdünnungsreihen im Block *B* ausgeführt. Die hieraus berechneten c/S_{25}-Werte für die beiden höheren Konzentrationen zeigen die Abb. 6 und 7.

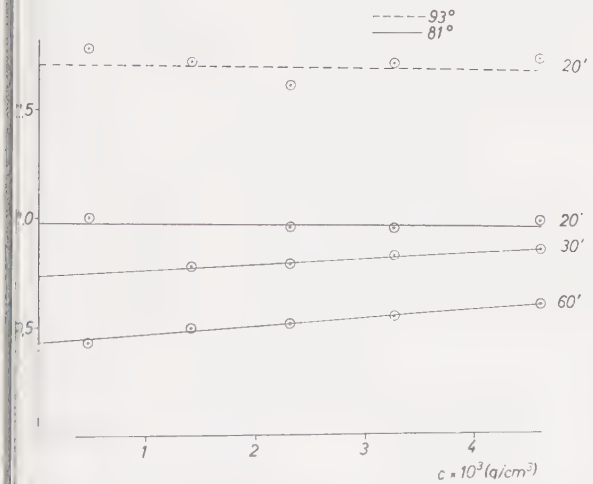


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der c/S-Werte bei Hitzedenaturierungsversuchen mit 0,5% igen Lösungen von β-Lactoglobulin bei 81° bzw. 93° C in Phosphatpuffer (p_H = 7,0; Ionenstärke = 0,1), die nach verschiedenen Zeiten durch Abschrecken der Lösungen in Eiswasser unterbrochen wurden (Block B).

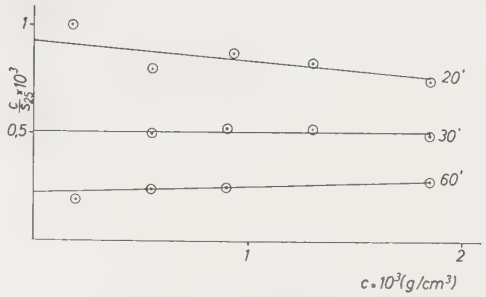


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der c/S-Werte bei Hitzedenaturierungsversuchen mit 0,2% igen Lösungen von β-Lactoglobulin bei 81° C in Phosphatpuffer (p_H = 7,0; Ionenstärke = 0,1), die nach verschiedenen Zeiten durch Abschrecken der Lösungen in Eiswasser unterbrochen wurden (Block B).

Tabelle 8 gibt einen Vergleich der c/S_{25}-Werte für die Originalkonzentrationen der abgeschreckten Lösungen mit solchen, die den entsprechenden Protokollen von fortlaufend verfolgten Denaturierungen entnommen wurden.

Es ist zu erkennen, daß bei den Unterbrechungsversuchen andere Verhältnisse vorliegen als bei fortlaufenden Untersuchungen. Zwei Beobachtungen mögen den Unterschied erläutern: Einmal ist der Streuwert der abgekühlten Lösung nicht konstant, sondern nimmt zunächst mit der Zeit zu, dann ist auch die Denaturierung äußerst empfindlich gegen Erschütterung der Lösung. Wird nämlich einer erhitzten Lösung ein Stoß versetzt, so ist mit bloßem Auge zu erkennen, wie sich von der Oberfläche der Lösung eine Trübungswolke in

Tabelle 8

Vergleich der c/S_{25}-Werte zwischen fortlaufend denaturierten und nach den gleichen Zeiträumen abgeschreckten Phosphatpufferlösungen (p_H = 7,0; Ionenstärke = 0,1). von β-Lactoglobulin für die Meßtemperaturen 81° und 93° C

	$p_H = 7{,}0,\ \mu = 0{,}1$ $c\ S_{25}$					
Vers. Nr.	fortlf.	unterbr.	M_u: M_f*)	t'	c%	T°C
119/146	0,00044	0,000094	4,7	20	0,5	81
119/149	0,00022	0,000084	2,6	30		
119 152	0,000093	0,000059	1,6	60		
116, 126, 128/147	0,00195	0,00075	2,6	20	0,2	
116, 126, 128/150	0,0010	0,00050	2,0	30		
116, 126, 128/153	0,0032	0,00028	1,15	60		
115/151	0,00197	0,00091	2,15	30	0,1	
115/154	0,00143	0,00060	2,4	60		
109/155	0,00032	0,000166	1,9	20	0,5	93

*) Ohne Berücksichtigung von B und des Gestaltsfaktors.

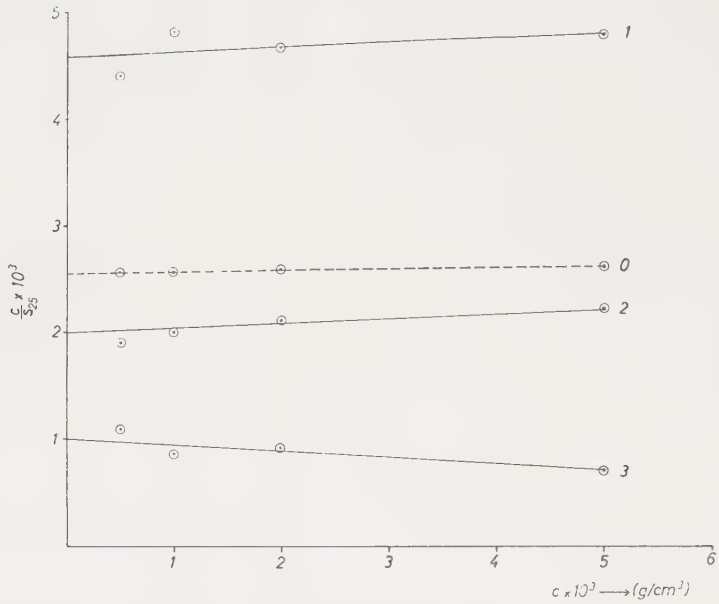


Abb. 8. Konzentrationsabhängigkeit der c/S_{25}-Werte an den Periodenendpunkten bei der Hitzedenaturierung von β-Lactoglobulinlösungen in Phosphatpuffer (p_H = 7,0; Ionenstärke = 0,1) (Block A). 0 native Substanz, 1 nach 1. Periode, 2 nach 2. Periode, 3 nach 3. Periode.

das Innere verzieht, die kurz darauf die Trübung der ganzen Lösung verursacht. Dies äußert sich auf dem Schreiberprotokoll durch einen plötzlichen steilen Anstieg der Trübung. Da bei den Manipulationen der Unterbrechungsversuche nicht völlig erschütterungsfrei gearbeitet werden konnte, sind derartige Versuche bei β-Lactoglobulin zum mindesten fragwürdig.

III. Diskussion der Ergebnisse

Nach der Lichtstreuungstheorie (12) bildet folgende Beziehung die Grundlage für die Auswertung der Messungen:

$$\frac{H\,c}{\tau} = \frac{1}{\overline{M}} + 2\,B\,c \qquad [6]$$

$\overline{M}$ = mittleres Molekulargewicht der gelösten Substanz
B = 2. osmotischer Virialkoeffizient

und folglich gilt:

$$\tau = \frac{H\,c\,\overline{M}}{1 + 2\,B\,c\,\overline{M}}$$

In Fällen, in denen B sehr kleine Werte annimmt, kann dann gesetzt werden:

$$\tau = H\,c\,\overline{M}$$

und deshalb auch:

$$\frac{d\tau}{dt} = c\,\frac{d(H\,\overline{M})}{dt}$$

In H ist aber als einzige im Verlaufe einer Denaturierung veränderliche Größe der Brechungsindex der Lösung, enthalten. Messungen des Brechungsinkrementes der denaturierten Lösung, wie sie im Verlaufe der Unterbrechungsversuche durchgeführt wurden, zeigten aber, daß bei der Denaturierung der Brechungsindex der Lösung praktisch unverändert bleibt*). Liegen kleine B-Werte vor, so ist die Annahme berechtigt, daß die zeitliche Änderung der Trübung derjenigen des mittleren Molekulargewichtes parallel läuft, nämlich

$$\frac{d\tau}{dt} = c\,H\,\frac{d\overline{M}}{dt},$$

also:

$$\frac{d\tau}{dt} \sim \frac{d\overline{M}}{dt}. \qquad [7]$$

Nun war zu prüfen, inwieweit sich der Einfluß der Größe B bei den durchgeführten Messungen bemerkbar machen konnte. Abb. 8 enthält die c/S_{25}-Funktionen für den Beginn der einzelnen Denaturierungsperioden. Folgende Übersicht gibt die daraus ermittelten B-Werte wieder, wie auch die Größe des Gliedes $2\,B\,c\,\overline{M}$ für den ungünstigsten Fall, nämlich die Messung der stärksten Konzentration (0,5 %):

*) Erneut durchgeführte Messungen konnten eine Zunahme des Brechungsindex bei der Denaturierung nachweisen. Die im nachfolgenden diskutierten Molgewichte der späteren Perioden sind daher wahrscheinlich etwas zu hoch.

Denaturierungszeitpunkt	Für $c = 0{,}5\%$: B	$2\,Bc\bar{M}$	Abweichung von $Hc\bar{M}$
Native Substanz	$+ 5{,}4 \times 10^{-5}$	+ 0,02	2%
Beginn der 2. Periode	$+ 1{,}9 \times 10^{-4}$	+ 0,03	3%
Beginn der 3. Periode	$+ 2{,}2 \times 10^{-4}$	+ 0,08	7%
Beginn der 4. Periode	$- 3{,}3 \times 10^{-4}$	− 0,3	30%

Selbst im ungünstigsten Falle konnte demnach für die ersten drei Denaturierungsperioden stets eine geringere Abweichung als 10% angenommen werden, wenn gleichmäßige Änderung von Lichtstreuung und mittlerem Molekulargewicht vorausgesetzt wurde. Da sich der Fehler bei kleineren Konzentrationen entsprechend verringerte, durften demnach die 0,2%igen Lösungen (Abweichung 12%) hinsichtlich der 4. Denaturierungsperiode noch in gleicher Weise behandelt werden.

Als wesentliches Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen ist wohl die Feststellung von deutlich unterscheidbaren Perioden während des Denaturierungsablaufes anzusehen. Dies ist ein Erfolg der angewandten Methodik, die die Messung bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen gestattete, als von anderen Autoren erreicht werden konnte. Darüber hinaus erleichterte die automatische Registrierung die Entscheidung, ob Unstetigkeitsstellen im Kurvenverlauf durch Instabilität der Meßanordnung bedingt oder als wesentliche Kriterien des Denaturierungsvorganges anzusehen waren. Bei sonst konstanten Versuchsbedingungen schien es bei höheren Konzentrationen zunächst so, als zeigten die aufgenommenen Kurven stetigen Verlauf. Bei stärkeren Verdünnungen traten dann deutliche Unstetigkeitsstellen auf, die durch geeignete Auswahl von Temperatur, p_H-Wert und Ionenstärke dann auch bei den konzentrierten Lösungen einwandfrei feststellbar wurden.

Die 1. Periode umfaßt nach der im Kapitel I gegebenen Definition die Zeit der Denaturierung bis zum Eintritt des Minimums. Mit hinreichender Sicherheit läßt sich nur ihr Endzustand angeben. Die hierzu führenden kinetischen Vorgänge können durch die Streuungsdiagramme zunächst nicht gedeutet werden, was im wesentlichen daran liegt, daß Änderungen innerhalb der ersten fünf Minuten nach Einsetzen der Meßlösung in den entsprechenden Kupferblock noch innerhalb der Zeit liegen, die zur Temperatureinstellung der Lösung notwendig ist. Trotzdem ließen sich einige Gesetzmäßigkeiten herausarbeiten, die nachfolgend zusammengestellt sind:

1. Werden p_H-Wert und Ionenstärke konstant gehalten, so nimmt die Zeit bis zum Erreichen des Streuungsminimums mit steigender Temperatur und fallender Konzentration ab.
   Die entsprechenden Meßwerte sind Tabelle 1 zu entnehmen*).
2. Bleiben Temperatur und Ionenstärke konstant, so durchläuft bei variierendem p_H die Zeit bis zum Einstellen des minimalen Streuwertes ein Maximum am isoelektrischen Punkt.
   Dies geht sehr deutlich aus Tabelle 4 hervor, die aus den Protokollen für 0,1%ige Lösungen bei 81° C zusammengestellt wurde.
3. Die Absolutwerte für die Streuungsminima sind für die einzelnen Konzentrationen bei Konstanz von p_H-Wert und Ionenstärke unabhängig von der Temperatur.

Tabelle 9

Wiedergabe der Absolutwerte des Streuungsminimums aus einer Versuchsreihe mit variierenden Temperaturen und Konzentrationen

Versuch Nr.	$p_H = 7{,}0$, $\mu = 0{,}1$ $T°$ C	$c\%$	S_{25}
124	90	0,05	0,11
102	93		0,10
112	75	0,1	0,20
115	81		0,19
110	75	0,2	0,37
136	75		0,38
126	81		0,37
128	81		0,38
132	87		0,35
133	87		0,40
135	87		0,37
129	90		0,40
131	93		0,37
111	75	0,5	0,96
167	81		0,95
123	87		0,99

Dies verdeutlicht die Versuchsreihe in Tabelle 9, aus der sich als Mittelwerte für die einzelnen Konzentrationen ergeben:

*) Protokolle Nr. 121 (69° C) und Nr. 110 (75° C) zeigten Abweichungen, während für letztere Temperatur bei Protokoll Nr. 136 auch eine Einstellungszeit unter 3 Minuten ermittelt werden konnte.

Konzentration	S_{25}
0,05%	0,105 ± 0,005
0,1%	0,195 ± 0,005
0,2%	0,39 ± 0,02
0,5%	0,97 ± 0,02

S_{25} ist deutlich proportional der Konzentration.

4. Der Absolutwert für das Streuungsminimum ist p_H-unabhängig, wenn Denaturierungstemperatur und Ionenstärke konstant gehalten werden.
Dies geht aus der Zusammenstellung in Tabelle 10 hervor. Diese Werte wurden mit 0,1%iger Lösung bei 81° C aufgenommen. Die Schwankungen sind auf die Unsicherheit in der Festlegung der Lösungsmittelstreuung innerhalb der Anwärmperiode bei obendrein sehr niedrigen Meßwerten zurückzuführen.

Tabelle 10

Absolutwerte für das Streuungsminimum bei variierenden p_H-Werten und verschiedenen Ionenstärken bei 81° C. $T = 81°$ C

Versuch Nr.	p_H	Ionenstärke	$S_{81}=S_{Lsg} - S_{Puffer}$
172	3,4	0,01	0,18
178		0,1	0,18
177	3,6	0,1	0,16
180		0,1	0,21
173	3,8	0,01	0,16
176		0,1	0,22
171	4,0	0,01	0,18
175		0,1	0,20
170	4,6	0,01	0,21
179		0,1	0,21
169	5,2	0,01	0,14
160	5,8	0,1	0,18
156	6,0	0,1	0,15
162	6,2	0,1	0,16
159	6,4	0,1	0,20
158	6,6	0,1	0,16
157	6,8	0,1	0,17
115	7,0	0,1	0,22
161	7,2	0,1	0,17
167	7,4	0,1	0,18
163	7,6	0,1	0,20
165	7,8	0,1	0,22
166	8,0	0,1	0,19
181	8,6	0,1	0,23

Mittelwert: 0,19 ± 0,03. Eigenstreuung der Pufferlösung: 0,35

5. Das dem Streuungsminimum entsprechende Molekulargewicht beträgt etwa die Hälfte desjenigen der nativen Substanz.
Da aus (6) folgert:

$$\lim_{c \to 0} \frac{H c}{\tau} \sim \frac{1}{M}$$

ist entsprechend auch richtig:

$$\frac{1}{\overline{M}_i} \sim \lim_{c \to 0} \frac{c}{S_{25i}}$$

und:

$$\frac{\overline{M}_i}{\overline{M}_j} = \frac{\lim_{c \to 0} c/S_{25i}}{\lim_{c \to 0} c/S_{25j}} \qquad [8]$$

Die Funktionen c/S_{25} für die native Substanz und das Streuungsminimum sind in Abb. 8 in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Daraus lassen sich als Grenzwerte bei unendlicher Verdünnung 0,00255 für das native und 0,00458 für das denaturierte Protein ablesen. Demnach verhalten sich die beiden Molekulargewichte, wenn man den Einfluß der Proteingestalt auf die Lichtstreuung unberücksichtigt läßt, wie 1,8 : 1,0.

Das Molekulargewicht im Streuungsminimum läßt vermuten, daß während der ersten Denaturierungsperiode eine Aufspaltung des Proteins in zwei ungefähr gleichgroße Bruchstücke eintritt, wobei noch nichts über den Mechanismus dieser Reaktion ausgesagt ist. Aber trotzdem können aus den Ergebnissen einige Folgerungen gezogen werden:

Unter Zugrundelegung der Analysen von Brand und Mitarb. (19), wie auch Keston und Mitarb. (20) läßt sich berechnen, daß im Molekül des nativen β-Lactoglobulins 315 Aminosäurenreste [nach Moore und Stein (14) 320] vorliegen müssen. Nach Edsall (21) ist die Länge des ellipsoidförmigen Moleküls 124 Å, also wesentlich kleiner als einem Zehntel der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes in der Lösung entsprechen würde. So sind deshalb bei Lichtstreuungsmessungen noch keine intramolekularen Interferenzen beim nativen Protein in Rechnung zu setzen. Bei der Bildung des Verhältnisses der Streuintensitäten bei den Wellenlängen 436 mμ und 546 mμ konnte deshalb auch der Rayleighsche λ^4-Quotient bestätigt werden. Nach Pauling (22) beträgt der Längenanteil einer Aminosäure in der völlig gestreckten Polypeptidkette eines Proteins 3615 Å. Ein völlig gestrecktes, aus einer einzigen Kette bestehendes β-Lactoglobulinmolekül müßte demnach 114 mμ lang sein. Wird der Gestaltseinfluß bei Streuintensitätsmessungen berücksichtigt, so gilt (12):

$$\lim_{c \to 0} \frac{H c}{\tau_i} P(90)_{\lambda'} \sim \frac{1}{M_i} \qquad [9]$$

worin $P(90)_{\lambda'}$ den Faktor bedeutet, der den, bei Teilchen größer als ein Zehntel der Wellenlänge wirksamen Einfluß der intramolekularen Interferenzen berücksichtigt, die durch die Molekülgestalt bedingt sind. Um diesen Faktor („particle scattering factor") nämlich ist der gemessene Streuwert zu klein. Bei Voraussetzung der Stäbchengestalt läßt sich $P(90)_{\lambda'}$ durch folgende Funktion ausdrücken:

$$P(90)_{\lambda'} = \frac{1}{x} \operatorname{Si} 2x - \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 \qquad [10]$$

$$x = \frac{2\pi L}{\lambda'}$$

L = Länge des Teilchens
λ' = Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes innerhalb der Lösung

Für das gestreckte β-Lactoglobulinmolekül berechnet sich der x-Wert zu 1,54, jedoch im Falle einer Aufspaltung in zwei gleichgroße Bruchstücke nur zu 0,77. So lassen sich aus den Tabellen von Doty und Steiner (23) die zugehörigen $P(90)_{\lambda'}$-Werte entnehmen, und zwar:

für das unverletzte Molekül: 0,781
für das gespaltene Molekül: 0,937

Gemessen wurde ein c/S_{25}-Wert von 0,00458 für das Streuungsminimum, das als Endpunkt der ersten Denaturierungsperiode zu betrachten ist. Vergleicht man hiermit die theoretisch berechneten Beträge für die einzelnen möglichen Formen des Moleküls zu diesem Zeitpunkt, so ergibt sich folgendes Bild:

Form	c/S_{25}	Abweichung vom Meßwert
gleichgroße, stäbchenförmige Spaltprodukte des nativen Moleküls		
a) ohne Kettenentfaltung	0,00514	+ 10%
b) mit Kettenentfaltung	0,0054	+ 15%
natives Molekül, lediglich gestreckt	0,00326	− 29%

Andere Teilchenmodelle als Stäbchen hier noch zur Diskussion zu stellen, ist insofern sinnlos, als im Falle einer primären Streckung des Moleküls und anschließender Knäuelung oder Zusammenballung zur Kugel (bzw. einer nur partiellen Streckung oder Dehnung des nativen Moleküls) die intramolekularen Interferenzen in jedem Falle geringer wären als bei der Annahme völlig gestreckter Moleküle in Stäbchenform. Dann müßte nämlich der zu erwartende c/S_{25}-Wert unbedingt dem für das unverletzte native Molekül näherkommen, also die Abweichung vom Meßwert noch größer werden. Bei der Annahme von Spaltstücken würde bei anderen Modellen (Kugel, Knäuel) c/S_{25} sehr nahe dem Grenzwert 0,00514 kommen.

Nach diesen Betrachtungen erscheint eine Aufspaltung des Moleküles in zwei gleichgroße Bruchstücke ohne Kettenentfaltung noch am wahrscheinlichsten, und der Meßwert liegt relativ gut, wenn man die Schwierigkeiten der experimentellen Erfassung des Streuungsminimums bedenkt.

Jedenfalls muß sich sicher am Periodenendpunkt ein charakteristischer Molekülzustand einstellen, denn nur so ist die Invarianz der durch ihn verursachten Lichtstreuung gegenüber den Versuchsbedingungen(Temperatur,p_H-Wert und Ionenstärke) erklärlich. Daß die Zeit bis zum Erreichen des Streuungsminimums am isoelektrischen Punkt am größten ist, deutet auf die Mitwirkung von H^+- bzw. OH^--Ionen bei der Spaltung des Moleküls hin, zumal in diesem Falle auch der Abschnitt der hauptsächlichen Streuungsänderung während dieser Denaturierungsstufe weniger steil verläuft als bei p_H-Werten, die weiter abliegen. Es kann lediglich vermutet werden, daß die Spaltung des Proteinmoleküls mit der Lösung von Wasserstoffbrücken verknüpft ist, da aus den Versuchsprotokollen hier keine energetischen Größen abzuleiten sind.

Betrachtet man die Aufnahmen mit verhältnismäßig langen Einstellungszeiten für das Streuungsminimum, so zeigen diese während der ersten Periode zunächst einen starken Abfall der Streuintensität, während die Kurve dann in ein flacheres Stück ausläuft, das durch ein meist scharfes Minimum abgebrochen wird. Temperaturerhöhung verkürzt die Periodenlänge, so daß die molekularen Vorgänge mit merklicher Aktivierungsenergie ablaufen müssen. Schwierig ist die Deutung der Beobachtung, daß der Periodenendpunkt bei konzentrierteren Lösungen später erreicht wird als bei verdünnten. Dies weist auf Störung der Reaktion der Einzelteilchen durch Nachbarmoleküle hin.

Da nach den obigen Betrachtungen eine Kettenentfaltung während der ersten Denaturierungsperiode nicht wahrscheinlich ist, könnte das flache Kurvenstück unmittelbar vor dem Streuungsminimum durch den Beginn der Aggregation verursacht sein. Diese ist charakteristisch für alle folgenden

Stufen, und es erscheint durchaus wahrscheinlich, daß gespaltene Moleküle bereits weiterreagieren, während unverletzte des nativen Proteins noch in der Lösung vorliegen. Damit wäre das Minimum kein scharfer Periodenendpunkt, aber sicherlich liegt es diesem sehr nahe.

Mit dem Streuungsminimum beginnt die 2. Periode (Vergl. Abb. 3 und 4). Folgende Gesetzmäßigkeiten ergeben sich aus den Versuchsdaten:

1. Die Periodendauer nimmt mit steigender Proteinkonzentration ab.
   Aus den Daten der Tabelle 1 ist zu erkennen, daß die Periodenlänge umgekehrt proportional der Konzentration ist, wie der nachstehende Vergleich zwischen den Meßwerten und den berechneten Zeiten zeigt, wobei letztere auf den Wert für die niedrigste Konzentration bezogen sind:

		0,1%	0,2%	0,5%
75° C	gemessen:	65	29	12
	berechnet:	65	32,5	13
81° C	gemessen:	48	19	9
	berechnet:	48	24	9
87° C	gemessen:	34	17	6
	berechnet:	34	17	7

(Zeitangaben in Minuten)

2. Die Periodenlänge durchläuft bei 87° C ein Minimum.
   Auch dies wird aus der Zusammenstellung der Tabelle 1 deutlich.
3. Am isoelektrischen Punkt verläuft die Reaktion am schnellsten; im sauren Gebiet wird bei $p_H = 3{,}8$ anscheinend ein Maximum durchlaufen, während im untersuchten alkalischen Gebiet offensichtlich kein solches auftritt.
   Dies zeigen die Versuchsdaten in Tabelle 4, wie auch die beiden Abb. 5a und 5b.
4. Der Streuwert am Periodenendpunkt ist unabhängig von Temperatur und p_H-Wert der Lösung.
   Abb. 3 zeigt deutlich gleiche S_{25}-Werte bei den normierten Streuungskurven für sämtliche Versuchstemperaturen. In Tabelle 11 sind die aus dem Versuchsmaterial berechneten c/S_{25}-Werte zusammengestellt, die auch als Grundlage für die funktionelle Darstellung (Abb. 6) dienten.
   In den Abb. 5a und 5b sieht man die Invarianz der Lichtstreuung am Periodenendpunkt gegenüber p_H-Änderungen.

Tabelle 11

c/S_{25}-Werte zu Beginn der einzelnen Denaturierungsperioden bei Phosphatpufferlösungen ($p_H = 7{,}0$; Ionenstärke = 0,1) von β-Lactoglobulin

$p_H = 7{,}0$, $\mu = 0{,}1$					
c lufttr. %	c trocken %	Mittelwerte c/S_{25} zu Periodenbeginn 1.	2.	3.	4.
0,05	0,046	0,00256	0,0044	0,0019	0,0011
0,1	0,093	0,00255	0,0048	0,0020	0,00085
0,2	0,18	0,00258	0,00465	0,0021	0,00092
0,5	0,46	0,00260	0,00475	0,0022	0,0007

5. Am Ende der Periode ist das aus der Lichtstreuung errechnete mittlere Molekulargewicht mindestens doppelt so groß wie am Anfang.
   Aus Abb. 8 läßt sich 0,002 als c/S_{25}-Grenzwert für den Fall unendlicher Verdünnung der Lösung ablesen, für das Streuungsminimum (Periodenanfang) dagegen 0,00458. Die entsprechenden (unkorrigierten) mittleren Molekulargewichte in Tabelle 12 verhalten sich deshalb wie 2,3 : 1,0.

Tabelle 12

Molekulargewichte (ohne Berücksichtigung des Gestaltsfaktors) von β-Lactoglobulin zu Beginn der einzelnen Denaturierungsperioden in Phosphatpuffer

($p_H = 7{,}0$; Ionenstärke = 0,1)	Mittleres, unkorrigiertes Molekulargewicht
Native Substanz	35600
Ende der 1. Periode	19800
Ende der 2. Periode	45000
Ende der 3. Periode	90000

6. Die zeitliche Zunahme der Trübung steigt mit wachsender Temperatur.
   Leider waren hier nur wenige Protokolle auswertbar. Die Neigungen dS/dT für den Zeitraum des steilen Streuungsanstiegs sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Der flache Endabschnitt mancher Kurven deutet auf eine vollständig ablaufende Reaktion hin. So nimmt bei niedrigen Konzentrationen (0,1%) und p_H-Werten über 7,0 die Streuintensität nach dem Wendepunkt nur noch sehr wenig zu (dieser Zustand dauert bereits bei $p_H = 7{,}6$ etwa 2 Stunden an).

Wie schon aus dem Vergleich der unkorrigierten mittleren Molekulargewichte hervorgeht, findet in dieser Denaturierungsperiode offensichtlich Aggregatbildung statt. Auch die Vergrößerung der zeitlichen

rübungszunahme bei Annäherung an den
elektrischen Punkt spricht dafür. Aller-
ngs berechtigt die Tatsache, daß das
ittlere Molekulargewicht am Perioden-
dpunkt etwa den doppelten Wert an-
mmt, wie er im Streuungsminimum vor-
g, noch nicht zu dem Schluß, daß hier
weieraggregate aus den Bruchstücken des
ntiven Proteins entstehen. Sicher ist der
eriodenendpunkt für einen bestimmten
ustand des nativen Proteins charakte-
stisch, aber aus den vorliegenden Ver-
chsergebnissen läßt sich nicht eindeutig
leiten, ob zu dieser Zeit eine einheitliche
olekülform vorliegt. So wäre es durchaus
nkbar, daß neben vielen Zweieraggregaten
ch bereits ein gewisser Prozentsatz
herer Komplexe in der Lösung vorhan-
n ist. Dann müßte sich natürlich auch
n höheres mittleres Molekulargewicht er-
ben, als der einfachen Verdoppelung ent-
rechen würde. Hiermit verträgt sich aber
r schwer die deutlich festgestellte Inva-
anz der Trübung am Periodenendpunkt
gen Änderungen von Temperatur, p_H-
ert und Ionenstärke, sowie die Tatsache,
aß unter geeigneten Versuchsbedingungen
e Weiterreaktion nach verhältnismäßig
nger Zeit einsetzt, während zuvor dS/dt
r noch sehr gering war.

Nimmt man an, daß sich während der Denaturierungsperiode je zwei, in der Periode entstandene, Proteinbruchstücke i einem Komplex zusammenlagern, ohne aß sich dabei ihre ursprüngliche Gestalt ndert, so ergibt die Messung aber ein olekulargewicht von 45 000 gegenüber 0 000, wie es der Verdoppelung entspre-en würde (siehe Tabelle 12). Da in diesem alle die Längendimension des Aggregates ch wesentlich kleiner bliebe als ein Zehn-l der Wellenlänge des Lichtes in der Lö-ng, müßte die gemessene Streuintensität eich derjenigen für die native Substanz in. Für das native Protein wurde aber 600 als Molekulargewicht ermittelt, mit-n 0,00255 für c/S_{25}, wovon aber der Wert 0020 am Ende der Periode um 22% ab-eicht. Dies läßt die Vermutung aufkom-en, daß der gemessene Streuwert bereits ch einen Gestaltsfaktor beeinflußt wird.

Bei der Annahme einer fortlaufenden Aneinander-hung von je 4 Spaltstücken, die in der 1. Periode tstanden sind, könnte ein Aggregat gebildet werden, s bereits 228 mμ lang wäre. Als $P(90)_\lambda$, ergäbe sich Wert von 0,46. Korrigiert man dementsprechend gemessene Trübung, so wird 0,00092 für c/S_{25} er-ttelt. Dieser Betrag verhält sich zum entsprechenden Wert für das Streuungsminimum wie 1 : 5,05, an Stelle des zu erwartenden Verhältnisses 1 : 4. Für Viereraggregate müßte das Molekulargewicht 81 000 betragen.

So ist zunächst also keine Entscheidung zwischen den diskutierten Fällen ohne Bestimmung des genauen Gestaltfaktors möglich. Bei Voraussetzung des Stäbchenmodells würde den Meßergebnissen am besten die Annahme eines Wertes von 186 mμ für die Längendimension gerecht und solche ließe sich erklären nur unter der Annahme von mindestens Dreieraggregaten. Da aber nicht anzunehmen wäre, daß die aneinandergeketteten Proteinbruchstücke in der Lösung auch exakt gestreckte Stäbchen bilden, sind Viereraggregate eher wahrscheinlich. Zumindest aber scheint dieses Ergebnis eine Entscheidung zwischen Zweier- und Viereraggregaten zugunsten der letzteren zu befürworten. Würde ein anderes Teilchenmodell (z. B. Kugel) angenommen, so würde dementsprechend die Längendimension verringert und von 1,0 nur noch wenig verschiedene $P(90)_\lambda$-Werte wären die Folge. In einem solchen Falle aber wäre die Diskrepanz des Meßwertes gegenüber demjenigen für die native Substanz nur schwer verständlich.

Die Annahme von Viereraggregaten findet allerdings auch eine gewisse Stütze in einer Molekulargewichtsbestimmung, wie sie von Briggs und Hull (24) mit der Ultrazentrifuge durchgeführt wurde. Diese Autoren untersuchten 0,5% ige Phosphatpufferlösungen (p_H = 6,9; Ionenstärke = 0,1) von β-Lactoglobulin, die 10 Minuten lang bei 99° C denaturiert und anschließend in Eiswasser abgeschreckt worden waren. Sie fanden dabei durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit eine Vervierfachung des Molekulargewichtes gegenüber der nativen Substanz. Eine Reproduktion des Versuches wurde hier durchgeführt und die Streuung der Lösung bestimmt (Versuchsprotokoll Nr. 142). Ein Vergleich der Streuwerte mit Versuchsprotokoll Nr. 144, das eine bei analogen Versuchsbedingungen durchgeführte Denaturierung während ihres gesamten Ablaufes zeigt, ergibt, daß der gemessene Wert demjenigen des Endpunktes der 3. Periode entspricht (siehe Diskussion der Unterbrechungsversuche). Wie aber aus dem nächsten Abschnitt hervorgeht, erfolgt während der 3. Denaturierungsperiode genau eine Verdoppelung des Molekulargewichtes. Für c/S_{25} wurden im obigen Falle 0,00098 errechnet, während dem Endpunkt der 2. Periode der Meßwert 0,002 entspricht. Unter Berücksichtigung der Bestimmung von Briggs und Hull wäre im letzteren Falle also das doppelte Molekulargewicht der nativen Substanz zu erwarten. Diesem Wert aber kommt 81 000 ziemlich gut nahe.

Die Änderung der Längendimension unter Beibehaltung der Molekülgestalt läßt sich durch Verfolgung der Lichtstreuung bei mindestens zwei verschiedenen Wellenlängen angeben. Der allgemeine Ausdruck für die Trübung einer kolloiden Lösung mit Teilchen, die größer als ein Zehntel der Wellenlänge sind, lautet:

$$\tau_{\lambda_i} = \frac{32\,\pi^3}{3}\,\frac{R\,T}{\frac{\partial \pi}{\partial c}}\left(\frac{n-n_0}{c}\right)^2_{\lambda_i}\,\frac{n_0{\lambda_i}^2}{{\lambda_i}^4}\cdot P(90)\,\lambda_i \quad [11]$$

Wird nun der Quotient der Trübungen bei zwei verschiedenen Wellenlängen bestimmt, so ergibt sich:

$$\frac{\tau_{\lambda_i}}{\tau_{\lambda_j}} = \frac{\left(\frac{n}{c} - n_0\right)^2_{\lambda_i} n_0 \lambda_i^2 \lambda_j^4}{\left(\frac{n}{c} - n_0\right)^2_{\lambda_j} n_0 \lambda_j^2 \lambda_i^4} \cdot \frac{P(90)_{\lambda'_i}}{P(90)_{\lambda'_j}} \quad [12]$$

Während der Denaturierung einer Proteinlösung bleibt das Trübungsverhältnis konstant, solange nicht die Teilchen die Größe von $\lambda'_i/10$ überschreiten, denn das jeweilige Brechungsinkrement, wie auch der Brechungsindex des Lösungsmittels und die Wellenlänge (im Vakuum) des eingestrahlten Lichtes erfahren dabei keine Änderung, während das Verhältnis der $P(90)_{\lambda'_i}$-Funktionen 1,0 ist. Entstehen aber größere Aggregate mit charakteristischer Teilchenform, so ändert sich das Trübungsverhältnis entsprechend der Änderung des letzteren Quotienten (= Dissymmetriefaktor) $P(90)_{\lambda'_i}$ ist nämlich eine Funktion von L/λ'_i (vergl. Gl. 10), also gilt für Änderungen von L:

$$\Delta L \sim -\Delta \left(\frac{P(90)_{\lambda'_i}}{P(90)_{\lambda'_j}} \right) \quad [13]$$

Bei Verfolgung des Denaturierungsverlaufes von 0,2- und 0,1 %igen Lösungen bei 75° C, sowie einer 0,2 %igen Lösung (stets in Phosphatpuffer von p_H = 7,0; Ionenstärke = 0,1) bei wechselseitigem Umschalten zwischen den Wellenlängen (Vakuum-Werte!) 436 und 546 mμ ergab sich, daß in der 3. und 4. Periode das Trübungsverhältnis zwischen beiden Wellenlängen konstant bleibt, sich in der 2. Periode ein anderer Zustand einstellt, als er bei der nativen Substanz vorlag*).

Für die 3. Denaturierungsperiode lassen sich aus den Versuchsdaten folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten:

1. Die Periodendauer wird kürzer mit steigender Proteinkonzentration.

   Hinsichtlich der Periodenlänge ergibt sich aus Tabelle 1, daß diese etwa umgekehrt proportional dem Quadrate der Konzentration ist, wie nachstehende Vergleichsübersicht zeigt. Bei den berechneten Daten wurde als Bezugswert stets der für die niedrigste Konzentration gemessene verwendet.

2. Die Periode ist bei 87° C am kürzesten. Dies zeigen die Daten für die 0,1 %igen Lösungen sehr deutlich (p_H = 7,0; Ionenstärke = 0,1).

*) Hierüber wird noch zu berichten sein.

		0,1%	0,2%	0,5%
75° C	gemessen:	84	23	7
	berechnet:	84	21	3,5
81° C	gemessen:	75	12	8
	berechnet:	75	19	3
87° C	gemessen:	40	17,5	6
	berechnet:	40	10	2
90° C	gemessen:	49	20	—
	berechnet:	49	12	2
93° C	gemessen:	87	30	7
	berechnet:	87	22	3,5

(Zeitangaben in Minuten)

Bei 0,5% igen Lösungen ist die Periodenabgrenzung äußerst schwierig, da die Kurvenzüge ineinander übergehen (vgl. Abb. 4).

3. Die Periode ist bei konstanter Konzentration und konstanter Temperatur am isoelektrischen Punkt am kürzesten. Im sauren Gebiet durchläuft die Periodendauer bei p_H = 3,8 ein Maximum, während sie sich im gemessenen alkalischen Bereich durch folgende empirische Beziehung wiedergeben läßt:

$$\log t = 1{,}04\,(p_H - J_p) \quad [14]$$

J_p = isoelektrischer Punkt (p_H = 5,2).

Letzteres wird ersichtlich aus einer Gegenüberstellung zwischen Meßdaten und solchen, die nach dieser Formel berechnet wurden:

p_H	gemessene Zeit in Min.	berechnete Zeit in Min.
5,8	2	4
6,0	5	7
6,2	8	11
6,4	9	18
6,6	21	29
6,8	35	48
7,0	65	76
7,2	100	125
7,4	250	200

4. Die Streuintensität am Periodenendpunkt ist invariant gegen Versuchstemperatur und p_H-Wert.

   In Tabelle 11 sind die aus den Aufnahmen von Lösungen von p_H = 7,0, Ionenstärke = 0,1 berechneten c/S_{25}-Werte zusammengestellt, die in Abb. 8 in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen sind.

   Abb. 5a und 5b zeigen, daß am Periodenendpunkt der Streuwert bei sämtlichen p_H-Werten ziemlich gut übereinstimmt.

5. Während dieser Denaturierungsperiode tritt Verdoppelung des mittleren Molekulargewichts ein.

Der c/S_{25}-Grenzwert für die Konzentration 0 am Periodenende ist genau halb so groß wie am Anfang (Abb. 8). So verhalten sich folglich die mittleren Molekulargewichte wie 2 : 1 (Tabelle 12), wenn man Punkt 9 berücksichtigt.

. Bei Konstanz von p_H-Wert und Konzentration ist die zeitliche Änderung der Trübung am stärksten bei 87° C und nimmt oberhalb dieser Temperatur rascher ab als beim vorherigen Anstieg. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

. dS/dt ist bei konstanter Temperatur und gleichbleibender Konzentration am isoelektrischen Punkt am größten und sinkt mit steigender Alkalität. Im sauren Gebiet dagegen erfolgt ein Absinken bis zum p_H-Wert = 3,8 und dann neuer Anstieg.
Die zugehörigen Daten sind Tabelle 5 zu entnehmen.

. Bei Temperaturen unterhalb 87° C ist bei p_H = 7,0 und Ionenstärke = 0,1 die Reaktionsordnung ziemlich konstant und beträgt etwa 2,3; ab 90° C dagegen findet ein starker Anstieg statt.
Dies wurde ermittelt durch Bestimmung der Neigungen der Funktion beim Auftragen von dS/dt gegen c im doppeltlogarithmischen Maßstabe. Für 93° C ergab sich dabei bereits 3,3. Ordnung.

. Der Dissymmetriefaktor bleibt konstant.

Da die Dauer der 3. Periode bei den Konentrationen von 0,2 und 0,5% schon sehr urz ist, kann die Berechtigung zur Anahme einer besonderen 3. Periode fragürdig erscheinen. Man beobachtet lediglich ein kurzes Übergangsstück, bei dem ur schwer entschieden werden kann, ob ich die Neigung der Kurve diskontinuierch oder kontinuierlich ändert. Besonders eutlich ist die 3. Periode zu erkennen, enn bei 81° C 0,1%ige Lösungen bei verhiedenen p_H-Werten verglichen werden Abb. 5a und 5b). Bei dieser Temperatur äuft bei solch verdünnten Lösungen die Denaturierung im ganzen schon sehr langam ab. Beträgt dazu der p_H-Wert der ösung 7,4, so bedingt dies bereits eine eriodendauer von nahezu 3 Stunden, wähend welcher Zeit die Trübung linear anteigt. Außer dieser Beobachtung berechtigt auch die Feststellung der Invarianz des ngenommenen Periodenendpunktes gegenber den Versuchsbedingungen zur Anahme einer besonderen Denaturierungsufe.

Die vorliegenden Messungen gestatten wenig Aussagen über den wahrscheinlichen Denaturierungsmechanismus in dieser Stufe. Da der Dissymmetriekoeffizient konstant bleibt, eine starke Gestaltsänderung somit nicht wahrscheinlich ist und das Protein am Periodenendpunkt offensichtlich doppelt so hohes Molekulargewicht hat wie bei Stufenbeginn, scheint eine Aneinanderlagerung von je zwei Teilchen der vorhergehenden Periode wahrscheinlich. Von Larson und Jenness (25) wurde für 1%ige Lösungen in Phosphatpuffer (p_H = 6,9; Ionenstärke = 0,1) bei 69,8° C die Sauerstoffaufnahme während der Hitzedenaturierung von β-Lactoglobulin gemessen, wobei sich zeigte, daß die Anzahl der freien Sulfhydrylgruppen nach 35 Minuten nur noch schwach zunahm. Vergleicht man damit die Zeitangaben der Tabelle 1, so läßt sich für solche Versuchsbedingungen dieser Zustand mit dem Endpunkt der 3. Periode identifizieren. Dort ist entweder die Mehrzahl der zugänglichen Sulfhydrylgruppen bereits in Freiheit gesetzt, so daß weitere Zunahme nur noch langsam erfolgt, oder die Befreiung von Sulfhydrylgruppen wird durch weitere Aggregatbildung zumindest blockiert.

Anders als bei der 2. Periode tritt hier bei 87° C ein Geschwindigkeitsmaximum auf, dessen Vorhandensein möglicherweise mit der Änderung der Reaktionsordnung bei Temperaturen oberhalb des Maximums zusammenhängt. Hier gewinnt sicher ein anderer Reaktionsmechanismus erhöhte Bedeutung.

Auch von Briggs und Hull (24) wurde ein Geschwindigkeitsmaximum zwischen 80° und 85° C festgestellt, wobei bei Temperaturen von 85° bis 99° C ein stärkerer Abfall auftrat, als dem Anstieg unterhalb 85° C entsprechen würde. Ebenso wurde von Larson und Jenness (25) nach verschiedenen Erhitzungszeiten im Temperaturintervall zwischen 60° und 100° C bei 86° C das geringste Reduktionsvermögen (kleinster Cysteingehalt) gefunden, wobei es gleichgültig war, ob die Bestimmungen sofort oder erst nach 48 Stunden gemacht wurden.

Die Länge der 4. Denaturierungsperiode läßt sich nicht angeben, da über so lange Zeiträume nicht gemessen wurde. Es wurde gefunden:

1. Bei Konstanz von p_H-Wert und Konzentration ist die Reaktionsgeschwindig-

keit bei 87° C am größten und nimmt zu höheren Temperaturen stark ab (Tabelle 2).

2. Die p_H-Abhängigkeit von dS/dt entspricht den Verhältnissen, wie sie bei der 3. Denaturierungsperiode vorliegen (Tabelle 5).
3. Die Reaktionsordnung hat bei den Temperaturen 69°, 75° und 81° C etwa konstanten Wert (= 2,2) und steigt ab 87° C (= 2,4) an. Bei 90° C beträgt der Wert bereits 2,6, bei 93° C 3,3.
4. Der Dissymmetriefaktor bleibt konstant.

Hauptmerkmal der 4. Denaturierungsperiode ist sicher die Zusammenlagerung der Teilchen, die am Ende der vorherigen Stufe vorlagen, zu größeren Aggregaten, wobei sich Größenangaben nicht mehr machen lassen. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit dürfte in ähnlicher Weise bedingt sein wie dort, ohne daß sich auch hier näheres über ihr Wesen aussagen ließe. Da die Änderung der Reaktionsordnung parallel der in der 3. Periode beobachteten verläuft, könnte auch hier bei höheren Temperaturen ein anderer Reaktionsmechanismus vorherrschen als bei niederen.

Es läßt sich aber nicht entscheiden, ob ein solches Verhalten durch das Vorliegen von zwei verschiedenen Formen des nativen Proteins verursacht wird, die von Linderstrøm-Lang (26) angenommen werden. Zwischen beiden sollte sich mit großer Geschwindigkeit ein Gleichgewichtszustand einstellen. Eine der Formen würde bei niedrigen Temperaturen überwiegen und ist charakterisiert durch die Beeinflußbarkeit durch Harnstoffdenaturierung.

Briggs und Hull (24) nehmen zwei verschiedene Fraktionen des denaturierten Proteins an, die sich hinsichtlich ihrer elektrophoretischen Beweglichkeit unterscheiden. Diese Autoren gewannen eine reine, im elektrischen Feld langsam wandernde, Fraktion durch Erhitzen der Lösung bei 99° C (6—24 Minuten), die sie in Eiswasser abschreckten. Bei kontinuierlicher Verfolgung der Lichtstreuungsänderung unter den gleichen Versuchsbedingungen (0,5%ige Lösung in Phosphatpuffer von $p_H = 6{,}9$ und Ionenstärke = 0,1) zeigte sich (Versuchsprotokoll Nr. 144), daß dort der elektrophoretischen Prüfung stets solche Lösungen unterzogen wurden, in denen bereits die 4. Denaturierungsstufe eingesetzt hatte. Briggs und Hull erhielten ferner eine schnell wandernde Fraktion, wenn sie 10 Minuten lang bei 99° C erhitzte Lösung (0,5%ig in Phosphatpuffer von $p_H = 6{,}9$; Ionenstärke = 0,1) 2 Stunden lang bei 70° C gehalten hatten. Auch dieser Versuch wurde in der Lichtstreuungsanordnung wiederholt (Versuch Nr. 142), und man konnte feststellen, daß die zunächst vorliegende Fraktion (die ja nach obigen Ausführungen bereits die 4. Denaturierungsstufe erreicht hatte) weiterreagierte. Dies geschah so lange, bis sich am Ende der Erhitzungszeit ein konstanter Streuwert einstellte, der etwa den fünffachen Wert des mit der von 99° C abgeschreckten Lösung gewonnenen besaß. Demnach müßten also beide Fraktionen der elektrophoretischen Versuche in der 4. Periode auftreten und dort ein allmählicher Übergang erfolgen. Die „langsame" Fraktion würde in dieser Periode demnach so lange im Überschuß vorliegen, als der Trübungsanstieg noch linear mit der Zeit erfolgt. Nur letzterer wurde bei den angeführten Versuchen quantitativ ausgewertet, da bei den Lösungen unter 0,5% Proteingehalt die weitere Verfolgung der Denaturierung wegen der langen Zeitdauer nicht möglich war. Weiter würde die „schnelle" Komponente der „ausdenaturierten" Lösung entsprechen. Bei solchen Lösungen (Tabelle 3) aber scheint die Aggregatgröße sehr wesentlich von der Temperatur abzuhängen.

Diese letzteren Tatsachen geben Anlaß zur Vermutung, daß das schließliche Umbiegen der Denaturierungskurven zu einem konstanten Endwert noch als getrennte (5. Denaturierungsstufe) Periode betrachtet werden kann. Sicher aber ist in diesem Gebiet das System Protein/Lösungsmittel bereits ziemlich heterogen und nur durch das Vorliegen von Koagulation zu deuten. In der Nähe des isoelektrischen Punktes flockte die Lösung unter diesen Bedingungen leicht aus.

Da in der Regel die Unterbrechung der Hitzedenaturierung durch Abschrecken der erwärmten Lösungen erfolgt, sollte geprüft werden, ob hierbei die gleichen Ergebnisse wie bei dem hier angewandten Verfahren erzielt werden. Die Resultate zeigen allerdings, daß ein Vergleich mit den Meßdaten anderer Autoren nur in Ausnahmefällen möglich zu sein scheint, da

iese meist Messungen erst nach dem bschrecken vornahmen. Die dann fest-ellbaren Teilchengrößen haben in jedem alle höhere Werte, als dem Zeitpunkt es Denaturierungsabbruches entsprechen ürde. Wie aus Tabelle 8 hervorgeht, önnen die Unterschiede mehrere 100% etragen. Tabelle 13 gibt eine Zusammen-tellung der mittleren Molekulargewichte, ie sie sich ohne Berücksichtigung der eilchenstruktur berechnen lassen. Daraus

Tabelle 13

olekulargewichte (ohne Berücksichtigung des Ge-altsfaktors) von β-Lactoglobulin in Phosphatpuffer-sungen ($p_H = 7{,}0$; Ionenstärke = 0,1), die bei zwei erschiedenen Meßtemperaturen nach definierten De-aturierungszeiten in Eiswasser abgeschreckt wurden.

Versuch Nr.	$p_H = 7{,}0$, $\mu = 0{,}1$ Denaturierungszeit bis Abschreckung (Min.)	c%	Molekulargewicht	T (°
46	20	0,5	710000	81
49	30		945000	
52	60		1620000	
47	20	0,2	75000	
50	30		135000	
53	60		307000	
51	30	0,1	124000	
54	60		238000	
55	20	0,5	406000	93

t allerdings nicht mehr zu ersehen, als aß die Teilchengröße mit wachsender De-aturierungszeit zunimmt und Aggregate eträchtlicher Größe noch in Lösung ver-leiben können, ohne daß Ausflockung rfolgt.

Aus der Darstellung der Abb. 6 und 7 t in jedem Falle eine Änderung der osmo-schen Konstante B, die eine Funktion er intermolekularen Interferenzen in der ösung ist, mit zunehmender Denaturie-ngszeit von positiven zu negativen Wer-en festzustellen.

Obwohl eine Erörterung der Aktivierung der Denaturierung erst sinnvoll ist, wenn eine möglichst weitgehend experimentell begründete Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt worden ist, soll kurz auf die „scheinbare Aktivierungsenergie" eingegangen werden, die sich mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung aus den Meßdaten errechnen läßt. Dies soll besonders im Hinblick darauf geschehen, daß ein derartiges Verfahren von der Mehrzahl der Autoren bei der Temperaturabhängigkeit der Proteindenaturierung angewendet wird.

Für jede Periode kann bei Konstanz von p_H, Ionenstärke und Temperatur formell eine Gleichung von der Form

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{T_i} = k_i \, c^{n_i} \qquad [15]$$

k_i = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei der Temperatur T_i

n_i = Ordnung der Reaktion

aufgestellt werden, wobei der Charakter der Konstante K_i noch unbestimmt ist.

Nach Arrhenius gilt dann:

$$E \quad \frac{R\,T_i\,T_j}{T_i - T_j} 2{,}3 \log \frac{k_i}{k_j} \qquad [16]$$

($T_i > T_j$). Die Indices i und j entsprechen den Temperaturen T_i und T_j.

k_i/k_j ist nur dann gleich $(dS/dt)_i/(dS/dt)_i$, wenn die Exponenten n_i und n_j gleich sind, was durchaus nicht immer der Fall ist.

Werte für derartige scheinbare Aktivierungsenergien E zeigt Tabelle 14, wobei $(dS/dt)_i/(dS/dt)_j = k_i/k_j$ gesetzt wurde.

Hieraus ist zu ersehen, daß die Größenordnung der Beträge im Vergleich zu anderen Reaktionen in Lösung nicht ungewöhnlich ist, im Gegensatz zu den in den meisten Fällen hohen Werten, die bei Proteindenaturierungen angegeben werden. Ungewöhnlich ist aber die sehr starke Tem-

Tabelle 14

heinbare Aktivierungsenergien (in kcal/Mol) in den einzelnen Perioden bei der Hitzedenaturierung von β-Lactoglobulin während verschiedener Temperaturintervalle

mperatur-ereich	c 0,1% 2. Per.	3. Per.	4. Per.	c 0,2% 2. Per.	3. Per.	4. Per.	c 0,5% 2. Per.	3. Per.	4. Per.
–75° C					43,2	43,2		58,3	
–81° C		13,7	17,4	34,4	10,7	11,9		10,0	12,6
–87° C	18,2	11,1	0,8	13,0	3,2	13,8		4,0	25,4
–90° C		} – 70,2	– 75,0	+ 15,9	0	– 23,0	} – 13,7		} – 12,5
–93° C					– 57,5	– 68,2			

peraturabhängigkeit dieser Größen, die von positiven Werten bis zu null in der Nähe von 87° C und weiter zu hohen negativen Werten absinkt. Oberhalb dieser Temperatur herrscht auch keine Übereinstimmung bei den verschiedenen Konzentrationen, was auf der Änderung der Reaktionsordnung ($n_i \neq n_j$) beruht (siehe oben). Da von Briggs und Hull (24) bei der Denaturierung des β-Lactoglobulins bei 85° C ebenfalls ein Maximum der Geschwindigkeit gefunden wurde, scheinen die Ergebnisse nicht auf der hier angewandten Versuchsmethodik zu beruhen.

Ohne an dieser Stelle auf eine Interpretation dieser Verhältnisse einzugehen — dies soll späteren Arbeiten vorbehalten bleiben —, soll betont werden, daß es äußerst problematisch ist, aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten weitergehende Schlüsse zu ziehen. Es ist unerläßlich, die Geschwindigkeitsgleichung so genau wie möglich zu kennen; diese ist im vorliegenden Falle, auch nach Berücksichtigung der Ionisationszustände des Proteins nach Steinhardt (10), sicher nicht einfach. Das geht nicht nur aus dem Auftreten der Perioden und möglicherweise autokatalytischer Einflüsse, sondern auch aus dem Gang der scheinbaren Aktivierungsenergien mit der Temperatur hervor.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigten, daß sich bei kleinen Konzentrationen verschiedene Schritte — Perioden — in der Denaturierung unterscheiden lassen. Die Zuordnung einer sicherlich irgendwann eintretenden Entfaltung des Proteinmoleküls zu einer der beobachteten Perioden läßt sich zunächst nicht vornehmen, doch ist es wahrscheinlich, daß sie in einer der ersten beiden Perioden erfolgt. Die Schwierigkeit besteht darin, daß hier gleichzeitig Spaltungen und Aggregationen stattfinden. Es läßt sich daher nicht eindeutig entscheiden, ob die Entfaltung bei diesen Vorgängen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist oder nicht. Ist ein Aggregationsvorgang geschwindigkeitsbestimmend, so läßt sich über die Aktivierung bei der Entfaltung zunächst überhaupt nichts aussagen; das gleiche gilt für den Fall, daß beide Vorgänge von vergleichbarer Geschwindigkeit sind. Anders ist es, wenn man die Entfaltung als geschwindigkeitsbestimmend ansieht. Dann müßte man sich mit dem Auftreten der relativ niedrigen Temperaturkoeffizienten innerhalb der Perioden (besonders der 2.) auseinandersetzen, die vor allem selbst stark temperaturabhängig sind.

Eine solche Annahme ist im Augenblick jedoch ein Wagnis, denn vor allem zwei Beobachtungen weisen darauf hin, daß ein verwickelter Reaktionsmechanismus vorliegen muß. Einmal ist es die Beeinflußbarkeit der Denaturierung durch oberflächendenaturiertes Protein und das andere Mal die Tatsache, daß überhaupt deutlich unterscheidbare Perioden auftreten; diese können eigentlich nur durch Vorgänge bedingt sein, wie sie bei der Landoltschen Reaktion beobachtet worden sind, d. h. der Prozeß verläuft so lange in einer Weise, bis ein bestimmter Reaktionsteilnehmer verbraucht ist, erst dann kann er in anderer Richtung weitergehen.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ausgeführt, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Dem Direktor des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Herrn Prof. Dr. H. Hartmann danken wir für die wohlwollende Förderung.

Zusammenfassung

Die Wärmedenaturierung des ß-Lactoglobulins wurde in einer hierfür geeigneten Lichtstreuungsapparatur mit automatischer Registrierung kontinuierlich verfolgt.

Lösungen von 0,05, 0,1, 0,2 und 0,5% in Phosphatpuffer p_H 7,0, Ionenstärke 0,1, wurden im Temperaturbereich von 69—93° C und bei 81° C im p_H-Bereich 3,6—9,2 untersucht, ebenso wurde der Einfluß der Ionenstärke festgestellt.

Die Empfindlichkeit der Meßanordnung eröffnete die Möglichkeit zur Untersuchung von Lösungen geringer Konzentration, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit sehr herabgesetzt werden konnte. Auf diese Weise konnten im zeitlichen Ablauf der Reaktion 4 Perioden deutlich unterschieden werden, die bei schneller verlaufenden Denaturierungen in Lösungen höherer Konzentration ineinander übergehen und einen monotonen Reaktionsverlauf vortäuschen.

Die Änderung der Lichtstreuung wies darauf hin, daß in der 1. Periode Spaltungen des nativen Moleküls in 2 Bruchstücke, in den folgenden Perioden Aggregationen zu geradzahligen Vielfachen der Bruchstücke wahrscheinlich sind. Die Reaktionsordnung ist in den verschiedenen Perioden nicht gleich; in der 3. und 4. Periode ändert sie sich mit der Temperatur.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der 3. und 4. Periode durchlaufen bei 87° ein Maximum; hieraus sich errechnende scheinbare Aktivierungsenergien fallen mit steigender Temperatur bis zu negativen Wer-

ten. Die scheinbare Aktivierungsenergie der 2. Periode ist kleiner als 30 kcal.

Meßdaten, die durch Abschrecken erhitzter Lösungen gewonnen werden, scheinen problematisch zu sein, da u. U. die Denaturierung durch Erschütterungen „ausgelöst" wird.

Schrifttum

1) Putnam, F. W. in: H. Neurath und K. Bailey, The Proteins, **1**, 808 (New York 1953).
2) Anson, M. L., Inst. Int. de Chimie Solvay, neuvième Conseil de Chimie 201 (1953).
3) Wu, H., Chinese J. Physiol. **5**, 321 (1931).
4) Doty, P. und S. Katz, zitiert von P. Doty und J. T. Edsall in: Advances in Protein Chem. **6**, 35 (New York 1951).
5) Pauling, L. und R. B. Corey, Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S.) **37**, 205, 235, 241, 251, 261, 272, 282, 729 (1951).
6) Pauling, L. und R. B. Corey, Nature **171**, 59 (1953).
7) Stearn, A. E., Advances in Enzymol. **9**, 25 (New York 1949).
8) Stearn, A. E., Ergeb. Enzymforschg. **7**, 1 (Berlin 1938).
9) Glasstone, S., K. J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes (New York 1941).
10) Steinhardt, J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-fys. Medd. **14**, No. 11 (1937).
11) Fischer, A., Z. phys. Chem. A **176**, 260 (1936).
12) Stuart, H. A., Angew. Chem. **62**, 351 (1950).
13) Ühlein, E. und J. Stauff, Kolloid-Z. **142**, 150 (1955).
14) Moore, S. und W. H. Stein, J. Biol. Chem. **178**, 53 (1949).
15) Cecil, R. und A. G. Ogston, Biochem. J. **44**, 33 (1949).
16) Michaelis, L., Biochem. Z. **234**, 139 (1931).
17) Haber, F. und F. Löwe, Angew. Chem. **23**, 1393 (1910).
18) Polis, B. D., H. W. Schmukler, J. H. Custer und T. L. McMeekin, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4965 (1950).
19) Brand, E., L. J. Saidel, W. H. Goldwater, B. Kassell und F. J. Ryan, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1524 (1945).
20) Keston, A. S., S. Udenfried und R. K. Cannan, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1390 (1946).
21) Edsall, J. T., Fortschr. Chem. Forschg. **1**, 119 (1949).
22) Pauling, L., Inst. Int. de Chimie Solvay, neuvième Conseil de Chimie 63 (1953).
23) Doty, P. und R. F. Steiner, J. Chem. Phys. **18**, 1211 (1950).
24) Briggs, D. R. und R. Hull, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2007 (1945).
25) Larson, B. L. und R. Jenness, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3090 (1952).
26) Linderstrøm-Lang, K., Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol. **14**, 117 (1950).

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Ionotrope Gele von Polyuronsäuren

III. Alginat und Pektin in nativen organisierten Gelen

Von Heinrich Thiele und Geert Andersen

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 20. April 1955)

Nach Bechhold sollten durch eine geordnete Koagulation gebildete Strukturen die von Naegeli und Herzog für die organisierte, mizellare Substanz geforderten Eigenschaften Doppelbrechung, Quellungsanisotropie und Ionenaustausch zeigen. Bechhold schreibt dieser geordneten Koagulation in biologischer Hinsicht die größte Bedeutung zu und hält sie für die Grundlage von Strukturbildung und Formgebung der Organismen.

Seinerzeit gelang es nicht, eine solche geordnete Koagulation zu verwirklichen. Außerdem wissen wir nun: Die anisometrischen Kolloide dürfen nur partiell entladen und dehydratisiert werden, so daß keine Flockung eintritt, sondern ein ionotropes Gel mit geordneten Teilchen entsteht (Thiele).

Wie weitere Untersuchungen gezeigt haben*), besitzen nun ionotrope Gele die für biologische Gelstrukturen geforderten drei Eigenschaften Doppelbrechung, Quellungsanisotropie und Ionenaustausch. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die Genese biologischer Gelstrukturen mit der Bildung ionotroper Gele verwandte Züge haben könnte. Im folgenden wird versucht, am Verhalten organisierter pflanzlicher Objekte die in vitro und im Modell erkannten Regeln der Ionotropie auf biologische Systeme anzuwenden. Wesentliche Unterschiede wurden nicht gefunden. Als Material erwies sich in Meerespflanzen das Alginat einiger Braun-

*) Thiele, H. und G. Andersen, Kolloid-Z. **140**, 76 (1955) (Teil I) und **142**, 5 (1955) (Teil II).

algen (Phaeophyceen) und in Landpflanzen das Pektin der Albedo von Citrusfrüchten als geeignet.

Einige weitere Faktoren der Ausrichtung nativer Polyelektrolyte zu einem ionotropen Gel wurden untersucht. Es wurde gefunden, daß die anisometrischen Kolloide bestimmte dissoziierbare Gruppen tragen müssen, wenn sie zu einem Gel mit geordneten Teilchen fixiert werden sollen. Kolloide ohne solche Gruppen wie Dextran, Galaktan und Laminarin ergeben keine ionotropen Hauptvalenzgele. Weiter müssen die Teilchen optisch anisotrop sein oder bei Isotropie einen Schichtenmischkörper nach Wiener bilden, will man ihre Orientierung im ionotropen Gel optisch nachweisen. Stärke hat weder eine gestreckte Kette noch genügend ionogene Gruppen. Sie bildet daher keine ionotropen Gele.

Ionische Gruppen an anisotropen Kolloiden sind eine notwendige Voraussetzung. Ein weiterer Faktor für das Verhalten nativer Polyelektrolyte bei der Bildung geordneter Gele durch Eindiffundieren von bestimmten Gegenionen ist die Ionenspezifität, welche für verschiedene Gegenionen und Nebenionen bei den verschiedenen Kolloiden verschieden ist.

Schmidt und Focke stellten 1926 Poly-Glucuronsäure in fast allen pflanzlichen Geweben fest. Sie kommt in größeren Mengen niemals rein vor und scheint in ähnlicher Weise im Gewebe chemisch verankert zu sein wie das Pektin. Syniewsky gelang es 1925, Stärke durch Oxydation mit Bromwasser in eine Amylopektinsäure umzuwandeln. Er glaubt, damit die Entstehung der Poly-Glucuronsäure im Organismus erklären zu können. Wir konnten die beschriebene Bildung gelartiger Metallsalze dieser Polysäure bestätigen, aber keine doppelbrechenden Gele daraus darstellen. Einige Autoren nehmen nur quantitative Unterschiede im Carboxylgehalt zwischen Poly-Glucuronsäure und Oxyzellulose an, wie Schmidt und Schnegg 1935, Ziegenspeck 1940, Kalb und Falkenhausen 1927. Wegen ihrer α-glucosidischen Bindung kann die Amylopektinsäure aber nicht das Bindeglied sein. Mit dem Übergang von Zellulose über Oxyzellulose zu Poly-Glucuronsäure steigt die Affinität zu basischen Farbstoffen wie Rutheniumrot und Methylenblau sowie die Löslichkeit in Alkali und das Salzbildungsvermögen. Je nach der Kettenlänge sind die Salze mehrwertiger Kationen mehr gelartig oder mehr kristallin. Freywass (1950) oxydierte Zellulose mit Stickstoff-tetroxyd und bezeichnet die entstandene Monokarboxyl-Zellulose als Modell für Alginsäure. Bei der Oxydation von Zellulose in Lösung von Schweitzers Reagenz mit $KMnO_4$ nach Kalb und Falkenhausen wird jeweils die primäre Alkoholgruppe der Gluco-pyranose über Aldehyd zu Karboxyl oxydiert. Nach Lieser sind die Reaktionsprodukte bei dieser einfachen Methode verhältnismäßig homodispers.

Wir stellten nach Kalb und Falkenhausen Oxyzellulose und Poly-Glucuronsäure-Fraktionen dar. Die Arbeitsweise der Vorschrift wurde dabei auf folgende Weise abgeändert:

Zellulose als Filterpapier wurde zerkleinert in Cupramin gelöst und das filtrierte Sol auf 2% gebracht. Je 200 ml Sol oxydierten wir mit berechneten Mengen einer 0,01 n $KMnO_4$-Lösung. Sofort nach dem Hinzufügen bildet sich ein Gel, das sich nach einer halben Stunde wieder verflüssigt. Wir variierten die Menge an aktivem Sauerstoff zwischen 0,01 bis 0,5 Atomen pro $C_6H_{10}O_5$. Nach beendigter Reaktion, etwa nach einer Stunde, wurde mit Schwefelsäure auf p_H 5 angesäuert. Dabei fiel überschüssige Zellulose und Oxyzellulose aus. Diese wurde abfiltriert und das gelbliche Filtrat mit einem Ionenaustauscher zusammengebracht. Der Austauscher lag als Na^+-Austauscher vor. Die Dialyse zur Entfernung von Mn, Cu und SO_4 führte nicht zum Ziel. Nach 10tägiger Einwirkung, wobei häufig geschüttelt wurde, waren die Lösungen farblos und schwach viskos geworden, Abbau durch Mikroorganismen verhinderten wir durch Zugabe von Toluol und Thymol und Aufbewahren im Eisschrank. Schütteln ist zu vermeiden, weil der Abrieb des Austauschers sich nur schwer entfernen läßt. Danach wurde abfiltriert und auf p_H 2 angesäuert. Nach einiger Zeit bildete sich ein gallertiger Niederschlag der Polysäure. Der Niederschlag wurde zentrifugiert, in 0,05 n NaOH gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Dies erfolgte zur Reinigung zweimal. Nach Abpressen und Trocknen über P_2O_5 im Vakuum war die Substanz hellgrau und körnig. Die Ausbeute betrug zwischen 3,5 und 9%. Messungen der Titrationsazidität nach Becker und Schwalbe mit 0,01 n NaHO an einer mittleren Fraktion ergaben einen COOH-Gehalt von etwa 7,5%.

Wir lösten die Fraktionen zu 0,5% in Wasser. Die relative Viskosität betrug im Mittel 2,1 bei 20° C. Anschließend erfolgte der ionotrope Versuch. Mit $CuCl_2$ und $BaCl_2$ bildeten sich zusammenhängende Gele, die einen schwachen ionotropen Effekt zeigten. Der gemessene Gangunterschied betrug 6—8 mμ. Das Vorzeichen der Sphäritendoppelbrechung war negativ. Andere Kationen ergaben nur flockige Niederschläge. Einige der Hauptvalenzgele ließen eine Vernetzung der Ketten durch auftretende Doppelbrechung bei mechanischer Orientierung, etwa durch Nadelstich, erkennen. Das Maximum der Gelbildung lag bei einer Fraktion, in der 0,03 Atome aktiver Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$ eingewirkt hatte.

Durch diesen Versuch wurde nachgewiesen, daß ein unlöslicher, nichtionogener Stoff wie Zellulose nach Einfügen dissoziierbarer Gruppen ionotrop ausgerichtet werden kann. Den umgekehrten Vorgang, nach erfolgter Ausrichtung die ionischen Gruppen zu entfernen und den Stoff unter Beibehaltung der Orientierung flockungsinaktiv zu machen, wird man voraussichtlich auch verwirklichen können. Befindet sich anstelle der COOH-Gruppe eine $-CH_2-COOH$-Gruppe, wie in der Zelluloseglykolsäure, so kann eine Orientierung durch Ionendiffusion ebenfalls nachgewiesen werden.

Anderson und Sands (1945) verstehen unter Polyuroniden alle polymeren Kohlenhydrate, die eine oder mehrere Uronsäureeinheiten im Molekül enthalten. Damit fallen alle sauren Pflanzengummen unter diesen Begriff. Die unbegrenzt quellbaren oder echten Gummen (gums) sind dabei von den begrenzt quellbaren (mucilages) abzutrennen. Die natürlich vorkommenden Gummen sind uneinheitliche Stoffe (Anderson und Sands 1945, Jones und Smith 1949), haben alle mehr oder weniger starke Affinität zu basischen Farbstoffen und geben die Naphtho-Resorcin-Reaktion auf Uronsäuren. Die saure Fraktion des Gummi arabicums (Pauli, Kölbe und Linsker 1937, Jones und Smith 1949), die Arabinsäure, ist schwach dissoziiert und fällt bei Zufügen von Mineralsäure nicht als unlösliche Polysäure aus. Jones und Smith nehmen für die Arabinsäure die Formel der Abb. 1 an. Wir stellten nach Basu, Pares und Sircar (1952) Arabinsäure dar, doch gelang es nicht, chemogene Gallerten zu erhalten. Man könnte dieses Verhalten von neutralen Arabinatsolen durch sterische Behinderung infolge Maskierung der COOH-Gruppen erklären. Über die meisten Stoffe dieser Gruppe ist jedoch nur sehr wenig bekannt. Die Formel in Abb. 1 ist ebenfalls nur hypothetisch. Unsere Untersuchungen mit Kirschgummi, Traganth und Quittenschleim ließen die Unmöglichkeit erkennen, Pflanzengummen ionotrop zu richten. Die optische Anisotropie dieser Stoffe wird von Ambronn-Frey 1924 und W. J. Schmidt 1937 beschrieben und ist an Fäden von solchen Gummen jederzeit leicht zu reproduzieren.

Nach der Definition von Anderson und Sands 1945 gehören zu den Polyuroniden auch die sauren Polysaccharide mit Säuregruppen mineralischer Art. Sie können als Mineralsäure-Ester mehrwertiger Alkohole aufgefaßt werden, wie etwa Agar und Carraghenin. Die Carraghen-Säure besteht nach Percival und Buchanan (1943) aus einer Galaktankette mit glucosidischer Bindung. An jedem C_4-Atom befindet sich eine Sulfogruppe. In der Natur kommt sie als Ca-Salz vor. Dieses ist aber nicht unlöslich, wie auch das Ca-Salz der Agarinsäure. Sole einwertiger Kationen, wie etwa K-Salze, lassen sich durch zweiwertige Gegenionen nicht koagulieren. Trotz ionogener Gruppen und makromolekularen, überwiegend kettigen Baues und hohen Quellungsgrades lassen sich also Carraghenate nicht durch Ionen richten*). Deuel, Huber und Anyas-Weiß (1950) wiesen darauf hin, daß man sich die Ionen-Kreuzbrücken bei der Vernetzung von Makromolekülen nicht örtlich fixiert vorzustellen braucht. Es ist wahrscheinlich, daß Stoffe wie Carraghenat aufgrund größerer Dissoziation der ionogenen Gruppen durch zweiwertige Ionen als Gegenionen nicht so weit entladen werden, daß sie unlöslich werden. Darauf lassen auch Unterschiede in der Viskosität von Carraghenaten bei Anwesenheit verschiedener Kationen schließen. Wir nehmen einen Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und Hauptvalenzgelbildung an.

Eine Anzahl saurer polymerer Verbindungen gibt es weiterhin bei den Glyko-Proteiden, (Übersichtsref. K. H. Meyer 1954). Es sind dies Verbindungen mit einer Polysaccharid- und einer proteinähnlichen Komponente. Meyer trennt die Stoffe mit weniger als 4% Hexosamin als Glyko-Proteide von den Mucinen oder Mucoiden mit mehr als 4% Hexosamin. Die Muco-Polysaccharide sind dann Stoffe, die nur noch aus Hexosamin bestehen, wie etwa Chitin. Obwohl die Bindung zwischen Polysaccharid- und Proteid-Komponente meist nur locker zu sein scheint, ist es bisher nicht gelungen, die Polysaccharid-Fraktion rein darzustellen. Für eine Wahl von Stoffen nach unseren Gesichtspunkten kommen nur die sauren, uronsäurehaltigen Mucine sowie das Chitin in Frage.

Die Hyaluronsäure aus Acetylaminoglukose und Glucuronsäure (Gibian 1952) kann außerdem Schwefelsäure enthalten wie die Chondriotinschwefelsäure, die aus Acetylaminogalaktose und Glucuronsäure aufgebaut ist. Beide Stoffe können mit hohen Molekulargewichten im tierischen Organismus wie im Knorpel und Bindegeweben, sowie in den Schleimen gewisser Mikroorganismen vorkommen. W. J. Schmidt vermutet, daß die Mucine im Gewebe doppelbrechend sind, doch konnte er ihre Doppelbrechung nicht von der des Kollagens abtrennen[1]).

Beide Mucine stellten wir nach Vorschriften von Meyer (1948) und Gibian (1952) rein dar. Unsere Präparate hat-

*) Dies gelingt dann, wenn man durch Hinzufügen von Alkohol die Dissoziation herabsetzt.

[1]) Nach einer privaten Mitteilung von Herrn Prof. W. J. Schmidt-Gießen.

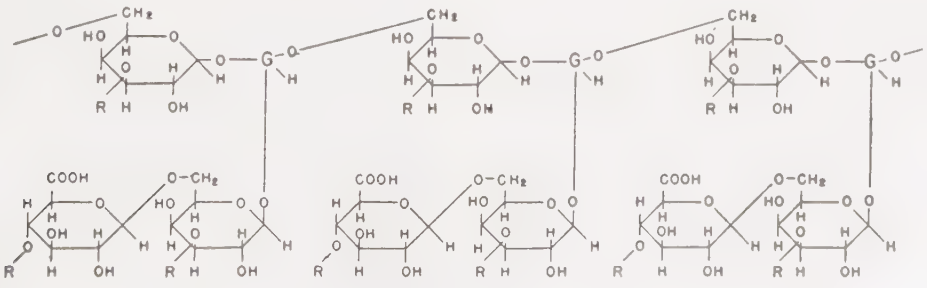


Abb. 1. Formel der Arabinsäure nach Jones und Smith 1949

ten als Sole nur eine geringe Viskosität und daher keine großen Molekulargewichte. Zweiwertige Gegenionen ergaben immer undurchsichtige, flockige Koagulate von geringer Festigkeit. Anisotropie konnte nicht erkannt werden. Wir nehmen an, daß Proteine, die nur schwer vollständig abgetrennt werden können, für die Trübung der Koagulate verantwortlich sind.

In der Linse des Säugetierauges kommt Hyaluronsäure vor. Im optischen Verhalten ist die Linse, ein negativer Sphärit, unabhängig von ihrem zellulären Bau (W. J. Schmidt). Wie wir feststellten, verstärkt sich die Doppelbrechung der Linse bei Zugabe von 0,1 n Säure oder $CuCl_2$-Lösung wie bei ionotropen Gelen von Polyuronaten. Es wird weiter untersucht, ob dieses Verhalten auf ionotrope Hyaluronsäure zurückzuführen ist.

In diesem Zusammenhang wäre die Mizellar-Kristallisation von Hekma 1928 zu erwähnen. Beim Aussalzen von Fibrin oder Salzfibrinogen nach Hammarsten bilden sich kristallähnliche Abscheidungen, indem sich die Mizellen raumgitterähnlich anordnen. Auch Huzella und Buzagh berichten über solche Vorgänge. Vermutlich wirken hier ähnliche Bindekräfte wie bei der Ionotropie, doch führen ionotrope Vorgänge zu wasserhaltigen, gequollenen Gelen, während demgegenüber Mizellar-Kristallisation ein Aussalzen bei höheren Salzkonzentrationen bedeutet[1]).

Als nächstes untersuchten wir Nucleinsäure. Signer wies 1938 an Desoxy-Ribonucleinsäure Strömungsdoppelbrechung nach. Ribo-Nucleinsäure hatte, gemessen an der Viskosität und Doppelbrechung, kleinere Moleküle als Desoxy-Ribonucleinsäure. W. J. Schmidt 1937 B konnte ihre optische Anisotropie auch in vitro an Zellkernen zeigen. Den Grund für die zur Länge negative Eigendoppelbrechung sieht er in senkrecht zur Molekülläng srichtung angeordneten Nucleotidscheiben, welche aneinander gereiht sind. Sie enthalten jeweils einen Pyrimidinring oder einen Purindoppelring und Desoxy-Ribose und sind durch Phosphorsäure zu einem langen Fadenmolekül verklammert (Fischer 1942). Elementarbaustein könnte ein Tetranucleotid sein. Die Phosphorsäuregruppe sind ionogen.

Im nativen Zustand kommen sehr hohe Molekulargewichte vor[2]). Dagegen sind die Nucleinsäuren des Handels weitgehend abgebaut und ungeeignet. Uns stand aber ein Präparat zur Verfügung, das nach Marko und Butler (1951) aus Thymusdrüsen vom Schaf hergestellt war[3]). Dieses Na-Salz bestand aus sehr langen Fadenmolekülen. Noch bei einer Konzentration von 0,07% wurde eine relative Viskosität von 16 bei 20° C gemessen. Das Sol zeigte schon bei schwacher Scherung starke Strömungsdoppelbrechung mit negativem Vorzeichen. Ein auf die Soloberfläche gegebener Tropfen von Heptylalkohol bewirkte radiale Orientierung der Teilchen, sichtbar an einer negativen Sphäritendoppelbrechung. Mit zweiwertigen Ionen als Gegenionen bildet sich aus dem Sol eine chemogene Gallerte. Durch Ionenaustausch $Na^{\cdot}$ gegen $Me^{\cdot\cdot}$ werden die Fäden in ähnlicher Weise vernetzt wie bei den Polyuronsäuren. Die Gele sind annähernd hyalin. Die ionotrope Doppelbrechung ist stark. Das Vorzeichen der Sphäritendoppelbrechung der ionotropen Gelscheiben ist positiv, die Fäden werden also wie beim Alginat tangential angeordnet.

Für Gele aus einem Sol mit 0,07% Trockensubstanz, durch Eindiffundieren von 0,3 m Elektrolyt entstanden, wurden folgende Gangunterschiede gemessen:

Gegenionen	Γ in mμ
$Be^{\cdot\cdot}$	28,4
$Cd^{\cdot\cdot}$	25,3
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	14,2

Die meisten anderen zweiwertigen Ionen bilden schwächer doppelbrechende Gele. Be und Cd gaben merkwürdige Netzstrukturen und zeigen einen Übergang von radial über netzartig in tangential. Über ähnlich wabige Netzstrukturen berichtet Wieler 1941. Sie treten nach Quellung in vielen pflanzlichen Zellwänden auf und erscheinen bei allen ionotropen Versuchen unter bestimmten Bedingungen. Für ausgedehnte Ionenreihen reichte die Menge der Substanz nicht aus. Wir haben uns daher auf diese Versuche beschränkt.

Die weiteren Untersuchungen wurden an biologischen Gelstrukturen durchgeführt.

1. Organisierte Alginatgele in Braunalgen

In den Phaeophyceen ist die Alginsäure in teilweise bedeutenden Anteilen von 30% und mehr enthalten. Braunalgen dienen daher als Ausgangsmaterial für die technische Alginatgewinnung (Chapman 1950).

Für unsere Untersuchungen standen folgende Species zur Verfügung:

Species	Herkunft	Monat
1. Laminaria digitata	Kieler Förde	April
2. Laminaria cloustoni	Holy Head/Wales	Oktober
3. Fucus vesiculosus	Kieler Förde	Juli
4. Ascophyllum nodosum	Blackpool-England	Oktober
5. Laminaria spec.	Quellstifte des Handels	

[1]) Das gleiche gilt für die Auto-Orientierung von von G. Schuur/Delft, Rubber-Stichting.

[2]) Eiweiß-Symposium Malente Schleswig-Holstein 1953.

[3]) Für die Überlassung einer Probe Na-Desoxy Ribonucleinat danken wir den Farbwerken Höchst Frankfurt-Main Höchst.

Die stoffliche Zusammensetzung der Algen weicht on der anderer Pflanzen ab. Erst in neuerer Zeit konnn Alginsäure, Fucoidin, Laminarin und Mannit neben hter Zellulose als Einzelbestandteile identifiziert erden (Sammelref. Black, Cornhill und Dewar 952).

Wegen der industriellen Verwertung ist die Frage ach der Verteilung dieser Stoffe im Gewebe nicht nur ür den Botaniker von Bedeutung. Für Laminarin ,3 β-Glucopyranose, Barry 1939) und Mannit tenhouse 1844) konnte das Vorkommen im Zellhalt nachgewiesen werden. Zellulose ist wie überall embranbestandteil (Sponsler 1931). Schwieriger ist s dagegen mit dem Fucoidin, wahrscheinlich 2 α — 1-Fucopyranose (Percival und Chonchie 950), bzw. dem Ca-Salz ihres Schwefelsäureesters. ylin 1913 nimmt an, daß es in den Schleimgängen kalisiert ist. Dieser Meinung ist auch Miwa 1941. ewar 1951 dagegen beschreibt es als einen Membranstandteil. Alginsäure oder Alginat hielt schon tanford 1883 für einen Hauptbestandteil der Zellembranen der Braunalgen. Kylin 1913, Schmidt nd Focke 1926, Naylor und Russels 1934 schlossen ch dieser Meinung an. Moss 1948 entnimmt dagegen ren Versuchen, daß Alginat in den Membranen der ellen des Rindenteils kein Hauptbestandteil sei. Sie rmutet, daß Alginat als stark verquollene Interellularsubstanz ausschließlich im Zentralkörper, also n Mark vorkommt. Diese Unsicherheit machte eine berprüfung notwendig.

Fucoidin, eine dem Carraghenin Percival et al. 1943) verwandte Subtanz, ist koagulationsunempfindlich und at eine verzweigte Kette. Polarisationsptisch läßt es sich daher nicht nachweisen. edoch läßt sich unter Bedingungen, bei enen die Doppelbrechung der Zellulose icht verändert wird, die Anisotropie es Alginats durch ionotrope Umichtung variieren. Dadurch, sowie unterützt durch Differentialfärbungen sollten ch Alginat und Zellulose unterscheiden ssen.

Obwohl bereits Untersuchungen über die olarisationsoptik von Meeresalgen voregen (Frey-Wyssling und Nicolai 938, Preston und Nicolai 1952), ist bisher nicht beschrieben worden, daß Alginäure in der natürlich vorkommenen Form im Gewebe anisotrop ist, ährend die Pektinsäure im Protopektin otrop ist (Frey-Wyssling 1936). Wie ir feststellten, ist das Alginat im Gewebe on Phaeophyceen positiv zur Längsrichtung der Mizellen doppelbrechend.

Ferner war Ziel unserer Untersuchungen ie Klärung folgender Fragen:

- Wie verteilt sich die Alginsäure in den verschiedenen Gewebsteilen?
- Ist die Alginsäure Zellwandbestandteil oder nicht?
- Ist die Schleimsubstanz im Mark verquollenes Alginat oder Fucoidin?

Die meisten Untersuchungen wurden an den weiter oben aufgezählten Algenarten vorgenommen. Auch bei einigen anderen Braunalgen-Species wurde kein abweichendes Verhalten festgestellt. Unsere Ergebnisse gelten daher allgemein für diese Algengruppen.

Schnitte durch dieBlattspreite etwa von Lam. digitata zeigen im polarisierten Licht eine starke optische Anisotropie. Bei dünnen Schnitten werden die Farben der ersten Ordnung nicht überschritten. Den größten Anteil an der auftretenden Doppelbrechung hat die Zellulose aufgrund der ihr eigenen starken optischen Anisotropie. In 0,2 n Mineralsäure nimmt die Schärfe der Konturen, die doppelbrechende Fläche wie auch der Gangunterschied des Präparates in seiner Gesamtheit zu. Bei schwacher Vergrößerung lassen sich für die Doppelbrechung der einzelnen Gewebsteile durch Messung mit dem Kompensator Durchschnittswerte für den Gangunterschied ermitteln. Für die Trennung der Doppelbrechung von Zellulose und Alginat ist nicht so sehr die absolute Höhe des Gangunterschiedes als vielmehr seine relative Zunahme nach der Säurebehandlung von Wichtigkeit. Diese Zunahme des Gesamtgang-unterschiedes wurde durch Reihenversuche ermittelt.

Sie betrug	$\Delta\ \Gamma$
für den Zentralkörper	80 — 90 %
und für das Mark	100 — 150 %

derjenigen Doppelbrechung, die ohne Säurebehandlung gemessen wurde.

Aufgrund unserer Versuchsergebnisse an Alginatgelen (2) wissen wir, daß bei Säurezugabe

1. keine Zunahme der Doppelbrechung auftritt, wenn ein Alginsäuregel vorliegt.
2. eine Zunahme der Doppelbrechung erfolgt, wenn ein Alginatgel vorliegt, dessen Kationen mehrwertig sind.
3. eine Kontraktion ohne Zunahme der Doppelbrechung erfolgt, wenn Alginat einwertiger Kationen vorliegt*).

*) Bereits im neutralen Schnitt zeigt das Alginat im Gewebe stärkere Doppelbrechung. Zugabe von Säure zu hochviskosen oder plastischen Alkali-Alginaten kann infolge mechanischer Spannungen zu stellenweise geordneten Gelen führen. Im Falle der Digitata-Schnitte lassen wir die Annahme solcher akzidentellen Doppelbrechung durch mechanische Kräfte fallen, weil nach W. J. Schmidt bei hochgequollenen Gelen sich die Teilchen rasch mechanischer Einwirkung entziehen und hochgequollene Systeme auf die Dauer keine elastischen Spannungen speichern können (Kratky und Platzek 1939).

Wir schließen nun aus dem optischen Verhalten der Schnitte bei Säurezugabe, daß die Alginsäure im Gewebe der Braunalgen durch Ionenaustausch überwiegend in Form von Salzen mehrwertiger Metalle vorliegt. Die Werte für die Zunahme des Gangunterschiedes liegen in der Größenordnung etwa derjenigen, die wir in vitro bei Säurezugabe zu Gelen unvollständig abgesättigter Erdalkali-Alginate erhielten (2). Wassermann 1948 stellte durch Ionenaustauschversuche fest, daß die Alginsäure der Braunalgen nicht, wie Haas und Bura 1931 annahmen, als freie Säure vorliegt, und auch nicht nach Meinung anderer Autoren als Ca-Salz allein, sondern ebenso als Mg-, K- und Na-Salz. Durch polarisationsoptischen Vergleich mit Alginatgelen können wir diese Ergebnisse bestätigen.

Oltmanns (1922) gliedert das Gewebe der Phaeophyceen in Rinde und Zentralkörper, wobei die Rinde die Epidermis und das Assimilationsgewebe einschließt und der Zentralkörper das Speichergewebe und das Mark. Im Laufe des Wachstums erfolgt ein kontinuierlicher Übergang der Gewebe ineinander zum Mark, also dem zentralen Teil hin. Daher läßt sich zwischen den Gewebsarten keine scharfe Grenze ziehen, die Übergänge sind vielmehr fließend. H-Ionen vermindern den Quellungszustand und ziehen eine Verfestigung nach sich. Im säurebehandelten Schnitt sind daher die jeweiligen Abgrenzungen im normalen Licht ebenso wie im Polarisationsmikroskop scharf. Der gemessene Gangunterschied von neutralen Schnitten ist

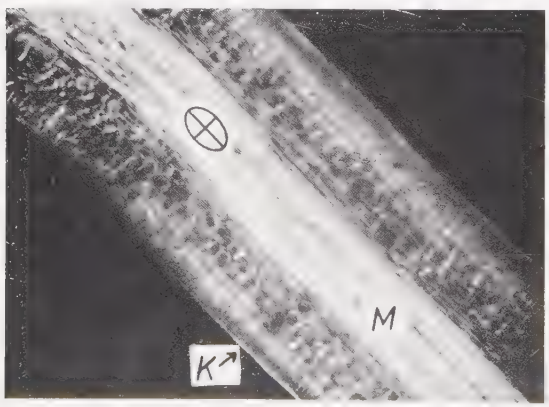


Abb. 2. Laminaria digitata. Längsschnitt durch das Blatt im polarisierten Licht unter 45 Grad. Vergr. 36-fach. M Mark, positiv zur Länge doppelbrechend, R Rinde, negativ zur Länge doppelbrechend, K Kutikula, negativ zur Länge doppelbrechend

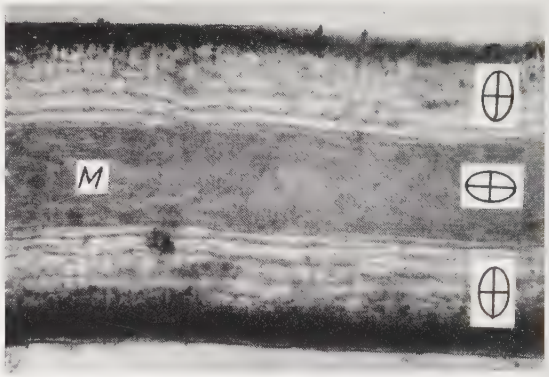


Abb. 3. Laminaria digitata, wie in Abb. 2, unter 90 Grad mit Gips Rot I. M, das Mark, erscheint in Blau infolge Additionsstellung zum Gips. Die Indexellipsen symbolisieren das jeweilige Vorzeichen der Doppelbrechung

meist für das Mark kleiner als für den übrigen Zentralkörper. Der Wert schwankt je nach Thallusteil und Organismus und ist von der Schichtdicke des Präparates abhängig. Unabhängig davon und ziemlich konstant ist jedoch die Zunahme der Doppelbrechung nach Säurebehandlung. Sie ist im Mark viel stärker als in den übrigen Gewebsteilen. Wir können diese Zunahme der Doppelbrechung allein der Anwesenheit von Polyuroniden zuschreiben. Aus der prozentualen Zunahme können wir außerdem Rückschlüsse auf den Quellungsgrad der biologischen Gelstrukturen schließen, wenn das Kation bekannt ist (2). Die starke Doppelbrechung der Zellulose wirkt sich nur auf die absolute Höhe des Gesamtunterschiedes aus, nicht aber auf ihre Schwankungen bei p_H-Veränderungen. Wir finden daher aufgrund der Differenzen des Gangunterschiedes von Mark und übrigem Zentralkörper, vor und nach einer Säurebehandlung, daß das Verhältnis von Alginat zu Zellulose im Mark zugunsten von Alginat überwiegt. Andere Versuche bestätigen, daß das Gewebe nach innen zu alginatreicher wird. Die Zunahme an Alginat scheint etwa in dem gleichen Verhältnis vor sich zu gehen, wie der kontinuierliche Umbau von dünnwandigen Epidermiszellen über dickwandige Zentralkörperzellen zu verquollenen Markzellen erfolgt. Die Zunahme des Gangunterschiedes durch H-Ionen werden wir bei Verfeinerung der Methodik, durch Messen von konstanter Dicke bei Zugabe gleicher Säuremengen in gleichen Zeiteinheiten, dazu verwenden können, Menge und Ver-

eilung des Alginats in Phaeophyceen quantitativ zu erfassen.

Auch andere an Modellversuchen mit onotropen Alginatgelen erkannte Gesetzmäßigkeiten behalten für das native Alginat im Gewebe ihre Gültigkeit. So steigt er Gangunterschied nach Zugabe von u- oder Ca-Ionen zu einem Braunalgenchnitt im geforderten Maße an.

) Der Extraktionsvorgang

Die Extraktion der Alginsäure erfolgt uch technisch noch nach Stanford 1883 it Na-Karbonat. Es sind bisher weder icht- noch polarisationsoptische Beobachtungen über den Extraktionsvorgang beschrieben worden.

Wassermann stellte 1948 Versuche über Ionenaustausch und Absorptionsfähigkeit von Braunalgen an. Er verwandte jedoch ganze Pflanzen, so daß seine Ergebnisse wegen der unterschiedlichen Permeabilitätsbedingungen nicht mit unseren verglichen werden können. Wassermann wies nach, daß bei Alginaten der Ionenaustausch Ca^{++} gegen Na^{+} langsamer vor sich geht als H^{+} gegen Na^{+}. Bei Schnitten, deren Calcium aus dem Alginat vor der Alkalizugabe durch Mineralsäure entzogen wurde, erfolgt die Quellung daher rascher als bei unbehandelten Schnitten. Entscheidend ist ferner nicht so sehr der p_H-Wert der Extraktionsflüssigkeit als vielmehr deren Ionenstärke, denn es handelt sich um Gleichgewichte (Thiele und Schyma 1953).

Wäscht man einen mit 0,2 n Säure vorbehandelten Schnitt 15 Minuten mit Wasser nach und saugt dann n-Sodalösung unter dem Deckglas des Objektträgers hindurch, so beobachtet man ein momentanes, oft ruckartiges Verquellen des Schnittes. Indem die Alginsäure in das lösliche Na-Alginat umgewandelt wird, kommt es infolge Wasseraufnahme zu einer starken Volumvergrößerung. Bei dieser Quellung werden die intermizellaren Brückenbindungen aufgehoben und das Alginat peptisiert. Dabei desorientieren sich die Ketten, so daß die Doppelbrechung verloren geht. Nach kurzer Zeit haben nur die epidermalen Zellschichten Zusammenhalt bewahrt. Die anderen Zellen haben sich aus dem Verband gelöst, sind kleiner geworden und liegen einzeln vor.

Durch Verminderung der Alkalikonzentration läßt sich die Geschwindigkeit des Vorganges herabsetzen, so daß er der exakten Beobachtung der Einzelphasen zugänglich wird. Wäscht man einen sauer vorbehandelten Schnitt 1—2 Tage mit 0,1 %iger Na-Citratlösung, indem man diese öfters unter dem Deckglas hindurchsaugt, so bleibt, wenn kein weiteres Citrat zugefügt wird, der Zustand geringer Anquellung für längere Zeit konstant. Auf diese Weise kamen wir zu folgenden Beobachtungen.

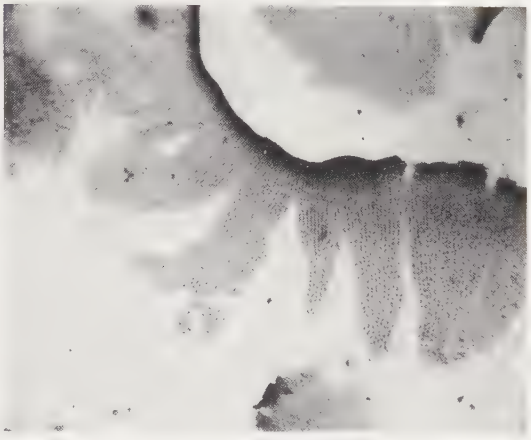


Abb. 4. Schwache Verquellung eines sauer vorbehandelten Querschnittes vom Laminaria-Quellstift auf Alkalizugabe. Pol. Licht mit Gips Rot I, 60fach. Nur die Epidermis behält Zusammenhalt

Der Schnitt von Abb. 4 zeigt, daß sich durch Quellung die Rinde nach außen aufrollt. Da größere p_H-Unterschiede der Flüssigkeit unter dem Deckglas bei einer Quellung nach der oben beschriebenen Methode nicht anzunehmen sind, ist daher zu schließen, daß das sich ausdehnende Gewebe zum Mark hin stärker quillt als zur Epidermis. Das quellende, sich ausdehnende Na-Alginat wird daher aus räumlichen Gründen den flexibel gewordenen Schnitt umwenden.

Abb. 5 zeigt die Zone des Quellens vom gleichen Präparat im polarisierten Licht bei stärkerer Vergrößerung. Auf der rechten Seite sind die Zellen bereits aus dem Verband gelöst. Sie sind nur noch von der

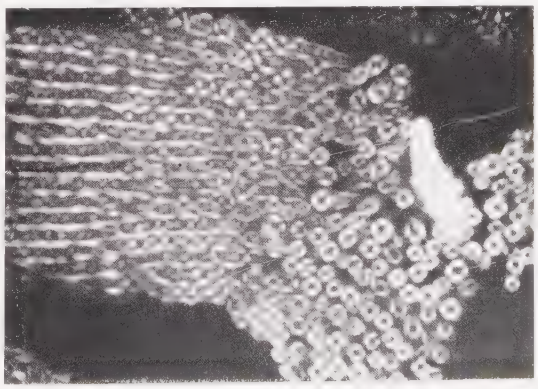


Abb. 5. Querschnitt durch Laminaria-Quellstift wie in Abb. 4. Zone des Quellens bei 250 facher Vergr. im polarisierten Licht. Die losgelösten Einzelzellen erscheinen als Sphärite

Abb. 6. Skizze nach Abb. 5 konstruiert aus mehreren Bildebenen. Durch Auflösen der primären Zellmembranen und Mittellamellen verlieren die von den sekundären Membranen umgebenen Zellen den Zusammenhalt

sekundären Membran umgeben und zeigen deutlich ihren Sphäritencharakter, der vorher im Zellverband maskiert war. Auf der linken Seite erscheinen die primären Membranen infolge ihrer Kontinuität als doppelbrechende Fibrillen, die von links nach rechts verlaufen, bis zur Zone des Quellens. Hier werden sie aufgelöst und isotrop.

Abb. 6 ist eine Zeichnung des gleichen, etwa 500fach vergrößerten Präparates. Sie wurde aus mehreren Bildebenen konstruiert. Rechts oben haben sich die Zellen durch Verquellen der primären Membranen und der Mittellamellen aus dem Verband gelöst. Ihre jetzige Form entspricht der im linken Teil sichtbaren Grenzlinie zwischen primärer und sekundärer Membran. Das Loslösen geschieht mit glatter Oberfläche.

Wir werden weiter unten färberisch nachweisen, daß die sekundären Membranen der untersuchten Phaeophyceenarten aus Zellulose bestehen. Weitere Beweise dafür ergeben sich aus folgenden Beobachtungen:

1. Die losgelösten Zellen quellen nicht mit schwachen Alkalien.
2. Die Doppelbrechung der sekundären Membranen ist stärker als die der primären Membranen und nicht durch Säure oder Alkali beeinflußbar.
3. Die Lichtbrechung der sekundären Membranen ist während aller Phasen der Extraktion des Schnittes stärker als die ihrer Umgebung, denn die Beckesche Linie wandert beim Anheben des Tubus bei den Einzelzellen stets nach innen, also in die Membranen hinein*).

Der Quellungsvorgang verläuft bei anderen Braunalgen und Thallusteilen in ähnlicher Weise. Eindrucksvoll ist er besonders an Querschnitten durch den Stiel von Laminaria. Lediglich darum beschränken sich Beschreibungen und Abbildungen auf diesen Gewebsteil.

Ist das Alginat räumlich noch nicht allzu weit entfernt nach der Quellung, so kann man den Vorgang durch Säurezugabe reversibel gestalten (shrink-swell-mechanism).

Schnitte durch das Haftorgan von Laminaria reagieren weder auf Säure- noch auf Alkalizugabe mit einer Veränderung ihrer Doppelbrechung. Ein nach der Standard-Extraktionsmethode (Chapman 1950) behandelter Schnitt ist völlig unverändert geblieben, während cet. par. andere Gewebeteile der gleichen Pflanze bereits vollständig verquollen waren. Zum Vergleich herangezogenes Holundermark und Tilia- Parenchym zeigten gleichfalls keine Veränderungen. Wir schließen daraus, daß das Haftorgan von Laminaria alginatfrei ist. Ob kleinere Mengen von Zellulose in den primären Membranen enthalten sind (Frey-Wyssling 1936), konnte nicht sicher entschieden werden.

*) Der Berechnungsindex der Zellulose ist mit 1,596 im Na-Licht sehr hoch und sinkt auch bei Quellung um 25% nicht wesentlich ab (Frey-Wyssling 1936 B, W. J. Schmidt 1937).

b) Färbungen

Schließlich haben wir versucht, durch Anfärben den Beweis zu führen, daß das Alginat in den primären Membranen lokalisiert ist.

Hierzu dienten zunächst einige Modellversuche:

1. Angequollene Fasern von Alginsäure färbten sich mit Ruthenium-Rot, dem gebräuchlichsten Reagenz auf pektische Substanzen, kirschrot, solche von Ca-Alginat rosa. Die Farbschattierungen und ihre Intensität richten sich nach dem p_H-Wert der Fasern sowie nach dem Ca-Gehalt. Carraghenin und Fucoidin ließen sich ebenfalls rot anfärben. Die von Kertesz 1951 beschriebene mangelnde Spezifität des Ruthenium-Rots für Differentialfärbungen konnte also bestätigt werden. Auch Polyglucuronsäure läßt sich mit diesem Farbstoff anfärben. Ganz ähnlich verhielt sich auch Gentiana-Violett. Mit den üblicherweise angewandten schwach alkalischen wäßrigen Lösungen von Ruthenium-Rot kommt es zu einer Anquellung der Alginsäure. Aus diesem Grunde ist eine wäßrig-alkoholische Lösung vorzuziehen.

2. Angequollene Alginsäure- und Ca-Alginatfasern geben mit KJ_3 nur eine adsorptive Färbung, die nach dem Auswaschen wieder verschwindet. Zusammen mit n-Schwefelsäure tritt bei der Jodfärbung eine gelbbraune Färbung auf, die sich bei Anwesenheit von 72%iger Schwefelsäure zu rotbraun vertieft. Die beiden zuletzt genannten Färbemethoden geben den Fasern einen Dichroismus von rotbraun bis farblos (vgl. Ziegenspeck 1940: Dichroismus als Hilfsmittel zur Erkennung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von pflanzlichen Zellwänden). Bei Anwendung von 72%iger Schwefelsäure ist die Alginsäure bereits nach einer halben Stunde abgebaut und ihr Rückstand schwärzlich granuliert. Zur Blaufärbung der Zellulose mit starker Schwefelsäure und Jod behandelte Schnitte müssen also rasch beobachtet werden und sind zu kühlen. Die Angabe von Kylin 1913, daß Alginsäure mit Jod färbbar sei, muß dahin ergänzt werden: ... wenn keine Säure anwesend ist.

Mit dieser Schwefelsäure-Jod-Methode ist es möglich, an Phaeophyceenschnitten Differentialfärbungen durchzuführen. Die Zellulose wird dabei tiefblau, die Alginsäure gelblich-braun gefärbt. Bei Vermin-

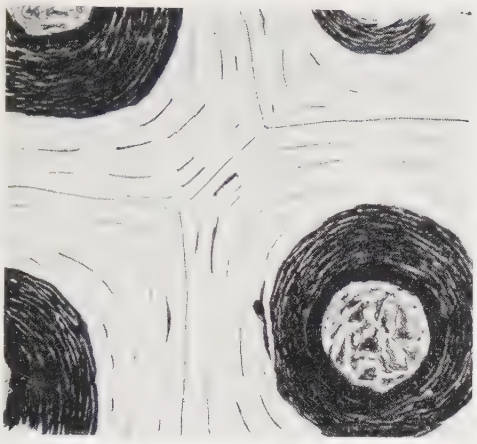


Abb. 7. Skizze vom Querschnitt durch Laminaria spec. Blaufärbung der sekundären Zellwände auf Jod-Schwefelsäurefärbung. Striated structures. Die primären Zellmembranen werden cet. par. nicht oder nur vereinzelt blau gefärbt. Sie bestehen aus Alginat.

klerung der Säurekonzentration wird der ganze Schnitt braun, und es fällt Jod aus. Beobachtungen gefärbter Schnitte im polarisierten oder besser nach Ziegenspeck im halbpolarisierten Licht zeigen, daß alles blau gefärbte Gewebe doppelbrechend ist, aber daß nicht alles doppelbrechende Gewebe blau gefärbt ist*). Die bei der Quellung erhalten gebliebenen Membran-Anteile färben sich überwiegend liniert blau (striated structures). Es ist also nicht die gesamte Membran blau gefärbt, sondern nur die dem Protoplasten anliegende sekundäre Membran, vgl. Abb. 7.

*) *Die Schleimsubstanz im Mark*

Wie erwähnt, besteht für das Fucoidin polarisationsoptisch keine direkte Nachweismöglichkeit. Aus dem Verhalten des Markes bei der Säurebehandlung kann aber geschlossen werden, daß die gequollene Substanz überwiegend aus löslichem Kalium-, Natrium- und Magnesium-Alginat besteht, das schwach mit Ca vernetzt ist. In Analogie zu den Vorgängen beim Reifen höherer Pflanzen mit protopektinhaltigen Membranen nehmen wir daher an, daß die Schleimsubstanz des Markes durch enzymatisch gelenkten Ionenaustausch aus Ca-Alginat entstehen kann, indem dieses mehr die obengenannten Kationen enthält. Auch aufgrund anderer Überlegungen halten wir es für unwahrscheinlich, daß Fucoidin einen wesentlichen Bestandteil der Marksubstanz darstellt.

In den Untersuchungen über biologische Alginatgelstrukturen konnten wir zeigen, daß Alginsäure im Gewebe ihre Doppelbrechung durch Ionenaustausch wie im Modell verändert. Dadurch ist eine polarisationsoptische Unterscheidung von Zellulose möglich. Diese Tatsache, zusammen mit Anfärbungen, erlaubt es, die Alginsäure im Gewebe zu lokalisieren. In Analogie zu den pektischen Substanzen der höheren Pflanzen ist die Alginsäure in der Mittellamelle und den primären Membranen enthalten. Sie ist jedoch nicht oder nur sehr schwach mit unlöslichen Begleitstoffen vergesellschaftet wie die Pektinsäure. Die im Modellversuch gefundenen Gesetzmäßigkeiten der geordneten Koagulation gelten auch im biologischen System.

2. *Organisierte Pektingele im Protopektin*

Im Gegensatz zur Alginsäure ist der polarisationsoptische Nachweis der Pektinsäure in biologischen Gelstrukturen schwierig. In den Mittellamellen und den primären Membranen fast aller höheren Pflanzen ist Pektinsäure nachgewiesen, jedoch kommt sie niemals rein vor, sondern stets mit mehr oder weniger großen Mengen von Hemizellulosen wie Araban und Galaktan vergesellschaftet. Sie ist außerdem immer mehr oder weniger mit Methanol verestert. Der Grad der Veresterung ist während der Wachstumsperiode enzymatisch gesteuerten Veränderungen unterworfen. Dies wird besonders deutlich bei der Reifung des Apfels, dessen Weicherwerden auf eine Auflockerung der Gelstrukturen infolge zunehmender Veresterung zurückzuführen ist (Widdowson 1932). Damit geht eine Verminderung an gebundenem Ca im Gewebe einher. Die Art der Verankerung der Pektinsäure im Protopektin als der Muttersubstanz der löslichen Pektinstoffe ist noch ungeklärt (Deuel 1953).

Pektinsäure im Protopektin ist stets als vollständig isotrop beschrieben worden (Molisch 1926, Frey-Wyssling 1936 und 1948). Lediglich an getrockneten pflanzlichen Objekten konnte Nakamura 1937 die negative Eigendoppelbrechung der Pektinsäure bestätigen. Bonner 1936 und Bock 1937 halten es für sicher, daß das Protopektin der Mittellamelle überwiegend aus unlöslichem Ca-Pektat besteht, während in den primären Membranen mehr Ca-Pektinate vorliegen. Bonner gibt keine Erklärung für die Isotropie des Protopektins, obwohl er schreibt, daß Ca-Ionen zwischen den Pektinkettenmolekülen „sehr zu ihrer Parallelisierung beitragen".

Wir vermuteten zunächst, daß die Doppelbrechung des Protopektins entweder unmeßbar schwach oder maskiert sei, und versuchten wie bei den Modellversuchen durch Verstärkung der Brückenbindungen oder anisotropes Schrumpfen durch H-Ionen eine etwa vorhandene geringe Orientierung der Teilchen zu erhöhen und damit die Doppelbrechung bis zur Meßbarkeit zu verstärken. Versuche, die vor allem mit der Albedo der Zitrusfrüchte mit bis zu 35 % der Trockensubstanz Gesamtpektin durchgeführt wurden, ergaben weder eine Zunahme der Doppelbrechung noch eine Abnahme

*) Hierbei wurde die Veränderung der Doppelbrechung durch die blaue Eigenfarbe berücksichtigt.

durch OH-Ionen. Weiterhin untersuchten wir die Gründe dafür, daß trotz eines relativ hohen Gehaltes an Ca-Ionen im Protopektin die Pektinteilchen keine Orientierung durch eine optische Anisotropie zeigen.

a) Begleitstoffe

Das Protopektin ist reich an nichtpektischen Substanzen (Deuel 1953). In der Albedo fanden Sinclair und Chandall 1949 im Mittel 35% Gesamtpektin. Demnach wird das Mischungsverhältnis Pektin : Begleitstoffe, abgesehen von etwaiger Mikroheterogenität, etwa bei 1 : 3 bis höchstens 1 : 10 liegen. Bei Modellversuchen zur Bestimmung des Einflusses von hochpolymeren Begleitstoffen auf die ionotrope Doppelbrechung fanden wir, daß bei kleinen Quotienten auch bei dem schwach richtenden Ca-Ion bei Pektat noch eine deutliche Richtwirkung erfolgt. Der Einfluß der Begleitstoffe kann also eine Orientierung der Teilchen durch Ca-Ionen nicht verhindern.

b) Veresterungsgrad

Der Methoxylgehalt eines mittleren Citruspektins des Handels beträgt etwa 9%. Das entspricht einem Veresterungsgrad von 60% der Karboxylgruppen. Obwohl der absolute Einfluß der Methylierung auf die ionotrope Doppelbrechung bei Pektinsäure bisher nicht gemessen werden konnte, konnten wir nachweisen, daß Pektinate dieses Veresterungsgrades durch Ca-Ionen keine ionotrope Richtwirkung mehr erfahren. Dies gilt auch dann, wenn man den Faktor Dissoziation ausschließt, indem man Sole von p_H 7 mit Ca^{++} in ionotrope Gele überführt. Ionen mit größerem ionenspezifischen Ganginterschied wie Cu oder Cd, die auch unter diesen Bedingungen noch ionotrope Richtwirkung haben, scheinen im Protopektin kaum in ausreichendem Maße zur Verfügung zu stehen.

c) Dissoziation

Aufgrund der im Protopektin vorkommenden freien Karboxylgruppen ist die Reaktion in diesem Gewebe schwach sauer und lag nach unseren Messungen im Preßsaft zwischen p_H 4,5 und 5,5. Wir fanden bei Modellversuchen, daß bei verminderter Dissoziation der Karboxylgruppen die ionotrope Doppelbrechung abnimmt. Sie hat ihr Maximum in der Nähe des Neutralpunktes und wird im sauren Gebiet um so schwächer, je weiter die Dissoziation absinkt.

Auch in Modellversuchen mit Pektingelen ist es nicht möglich, unter Bedingungen, wie sie im Protopektin in vivo vorliegen, mit Ca-Ionen eine Orientierung zu erzielen. Damit ist gezeigt, daß durch kombinierte Wirkung der Faktoren Begleitstoffe, Veresterungsgrad und Dissoziation die regellose Anordnung der Pektinsäureteilchen im Protopektin zu erklären ist. Nach diesen Untersuchungen widerspricht diese Erscheinung nicht den für ionotrope Ordnungsvorgänge in Modellversuchen abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten. Der polarisationsoptische Nachweis der Pektinsäure im Gewebe sollte aber an Objekten möglich sein, in denen die Pektinsäure in reinerer Form, bei höherem p_H-Wert und mit schwächerem Veresterungsgrad vorkommt.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds zur Förderung der Chemie durchgeführt.

Die Algen wurden zusammen mit Herrn Prof. C. Hoffmann vom Institut für Meereskunde der Universität Kiel bearbeitet.

Zusammenfassung

1. Ionotrope Gele können aus anisotropen Kolloiden entstehen, wenn diese reaktionsfähige Gruppen aufweisen. Flockungsinaktive Kolloide können durch Einfügen ionogener Gruppen flockungsaktiv und damit der Richtwirkung von Ionen zugänglich gemacht werden. Die Dissoziation der ionogenen Gruppen darf anscheinend einen gewissen Maximalwert nicht überschreiten.

2. Alginsäure ist in biologischen Gelstrukturen wie im Modell anisotrop und zeigt Doppelbrechung. Die Stärke dieser Doppelbrechung wird durch Ionenaustausch wie im Modell verändert. Dadurch ist polarisationsoptisch eine Unterscheidung von Zellulose möglich.

3. Somit kann man nun Alginsäure im Gewebe lokalisieren. Alginsäure ist in Analogie zu den pektischen Substanzen der höheren Pflanzen in der Mittellamelle und den primären Membranen enthalten. Sie ist nicht mit unlöslichen Begleitstoffen vergesellschaftet wie Pektin.

4. Es ist unwahrscheinlich, daß Fucoidin einen wesentlichen Bestandteil der Schleimsubstanz des Markes der Phaeophyceen ausmacht.

5. Durch Ionenaustausch und Schrumpfung ließ sich keine Anisotropie der Pektinsäure im Protopektin nachweisen. Pektinat gleichen Veresterungsgrades wie Protopektin mit gleichem Gehalt an Begleitstoffen und von dem gleichen Dissoziationsgrad läßt sich mit Ca-Ionen ionotrop nicht richten. Aufgrund der Wirkung der drei Faktoren: Hoher Veresterungsgrad, niederer Dissoziationsgrad und Begleitstoffgehalt ist eine ionotrope Ausrichtung der Pektinmoleküle im Protopektin unwahrscheinlich.

6. Vergleichende Untersuchungen über ionotrope und biologische Gelstrukturen ergaben keine grundsätz-

che Verschiedenheit in Struktur und Verhalten. In Modellversuchen gefundene Gesetzmäßigkeiten für geordnete Koagulation und Gelbildung gelten auch in biologischen Gelstrukturen.

Schrifttum

Ambronn, H. und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926).

Anderson, E. und L. Sands, Adv. Carbohydr. Chem. **1**, 329 (1945).

Barry, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **22**, 59 (1939).

Basu, Sadhan, Pares Ch. Dasgutta und Anil Sircar, J. Coll. Sci. **1952**, 539.

Bechhold, H., Die Kolloide in Biologie und Medizin (Dresden und Leipzig 1929).

Black, W., W. J. Cornhill und E. T. Dewar, J. Sci. Food and Agricult. **11**, 542 (1952).

Bock, H., Diss. (Karlsruhe 1943).

Bonner, J., Bot. Rev. **2**, 475 (1936).

Buzagh, A. v., Kolloid-Z. **101**, 149 (1942).

Chapman, V. J., Seaweeds and their Uses (London 1950).

Deuel, H., G. Huber und L. Anyas-Weiß, Helv. Chim. Acta **33**, 563 (1950).

Deuel, H., J. Solms und H. Altermatt, Vjschr. Nat. Ges. Zürich **98**, (1953).

Dewar, E. T., Manufact. Chemist (London 1951).

Edsall, E. und A. Muralt, J. Biol. Chem. **89**, 289 (1930).

Fischer, F. G., Naturwiss. **30**, 377 (1942).

Freiwaß, M., N. Schorygina und S. Bowogin, Ref. Chem. Zbl. I **1950**, 2050.

Frey-Wyssling, A., Protopl. **25**, 261 (1936).

Frey-Wyssling, A., Submikroskopische Morph. des Protoplasma u. s. Derivate [Berlin 1938 und New York 1948 (engl.)].

Frey-Wyssling, A. und E. Nicolai, Protoplasma **30**, 410 (1938).

Frey-Wyssling, A. und K. Mühlethaler, Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich **95**, 45 (1950).

Gibian, H., Angew. Chem. **62**, 105 (1951).

Hekma, E., Biochem. Z. **199**, 333 (1928).

Hottenroth, B., Die Pektine und ihre Verwendung (München 1951).

Jones, J. K. und F. Smith, Adv. Carbohydr. Chem. **4**, 252 (1949).

Kalb, L. und F. v. Falkenhausen, Chem. Ber. **60**, 2514 (1927).

Kertesz, Z., The Pectic Substances (New York 1951).

Kratky, O. und P. Platzek, Kolloid-Z. **88**, 79 (1939).

Kylin, H., Z. physiol. Chem. **83**, 171 (1913) und **94**, 337 (1915).

Marko, A. M. und C. C. Butler, J. Biol. Chem. **1951**, 165.

Meyer, K. H., Adv. Prot. Chem. **2**, 249 (1945).

Miwa, T., Ref. Chem. Zbl. I **1941**, 3091.

Molisch, H., Mikrochemie der Pflanze (Jena 1926).

Moss, B. L., Ann. Bot. **12**, 267 (1948).

Nakamura, Cytologia Fujii Jubl. Vol. **482** (1937).

Nageotte, J., Compt. rend. Soc. Biol. **97**, 559 (1926); Ref. Chem. Zbl. II **1927**, 1485 und chem. Zbl. I **1928**, 2952.

Naylor, G. L. und B. Russels, Ann. Bot. **48**, 635 (1934).

Nitschmann, H. S. und A. Guggisberger, Helv. chim. Acta **24**, 435 und 574 (1941).

Oltmanns, F., Morphologie und Biologie der Algen, Bd. II, 2. Aufl. (Jena 1924).

Pauli, Wo., W. Kölbe und A. Linsker, Kolloid-Z. **79**, 273 (1937).

Percival, E. G. V. und A. G. Ross, Nature (London) **162**, 895 (1948).

Pervical, E. G. V. und Chonchie, J. chem. Soc. London **1950**, 717.

Portzehl, H. und H. H. Weber, Z. f. Naturforschg. **5b**, 61 (1950).

Preston, R. D. und E. Nicolai, Proc. Roy. Soc. B **140**, 244 (1952).

Schmidt, W. J., Die Bausteine des Tierkörpers im polarisierten Licht (Bonn 1924).

Schmidt, W. J., Die Doppelbrechung des Karyo- Meta- und Zytoplasma (Protoplasma-Monographien Nr. 11) (Berlin 1937).

Schmidt, W. J., Naturwiss. **25**, 506 (1937 B).

Schmidt und Focke, Chem. Ber. **59**, 1569 und **60**, 507 (1926/27).

Schmidt, E. R. Schnegg et al. Ber. **68**, 2537 (1935).

Sinclair, W. B. und P. R. Crandall, Plant. Physiol. **24**, 681 (1949).

Sponsler, O. P., Protoplasma **12**, 241 (1931).

Stanford, E. C., Chem. News **47**, 254 (1883) und Pharm. J. **14**, 277 (1883).

Stenhouse, Ann. Chem. and Pharm. **51**, 349 (1844).

Syniewski, E., Liebigs Ann. **441**, 277.

Thiele, H., Naturwiss. **34**, 123 (1947).

Thiele, H. und G. Schyma, Naturwiss. **40**, 366 (1953).

Thiele, H. und G. Andersen, Kolloid-Z. loc. cit.

Wassermann, A., Ann. Bot. **13**, 87 (1948).

Wassermann, A., Ann. Bot. **12**, 137 (1948) B.

Widdowson, E. M., Ann. Bot. **46**, 597 (1932).

Wieler, A., Protoplasma **35**, 320 (1941).

Ziegenspeck, H., 1938 Ref. bei W. J. Schmidt 1938.

Ziegenspeck, H., Protoplasma **35**, 237 (1940).

Aus der Rubber-Stichting, Delft (Holland)

Bemerkungen zu den Untersuchungen von „Ionotropen Gelen von Polyuronsäuren“ von H. Thiele und G. Andersen

*Von G. Schuur**)

(Eingegangen am 16. Juli 1955)

Beim Studium der interessanten von Thiele und Andersen (1) durchgeführten Untersuchungen von ionotropen Gelen fiel es auf, daß die Entstehung ionotroper Sphärite sich grundsätzlich durch denselben Mechanismus erklären läßt, der bei der Entstehung von Sphärolithen in kristallinen Hochpolymeren auftritt (2).

Diesen Mechanismus haben wir mit „Auto-Orientierung“ bezeichnet. Unsere

*) Künftige Anschrift: Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam.

Arbeit ist bis heute noch nicht in der deutschen Literatur veröffentlicht worden, so daß es vielleicht angebracht ist, das Prinzip kurz darzutun.

Es kommt darauf heraus, daß eine kleine Menge eines amorphen Polymeren, dessen Moleküle sich bei Kristallisation parallel ausrichten, in der Orientierungsrichtung stark an Länge zunimmt, während sich in der Richtung senkrecht zur Orientierung eine starke Schrumpfung erkennen läßt. Demzufolge bilden sich an benachbarten Stellen Spannungen. Diese Spannungen führen zu Materialfluß, der, bei Nichtvorhandensein von Relaxation, die Moleküle orientiert. In obigen Veröffentlichungen ist ausführlich dargetan, daß dieser Vorgang sphärolithische Kristallisation zur Folge haben kann und im allgemeinen zu einer Neigung der in sich begrenzenden Gebieten befindlichen Moleküle führen kann, sich senkrecht zueinander auszurichten. Daß nicht die Kristallisation selbst, sondern der Materialfluß infolge der Orientierung der Moleküle für die Sphärolithe ursächlich sein kann, geht aus der Tatsache hervor, daß schon in flüssigen Kristallen eine Neigung zur Bildung von Sphärolithen bemerkbar ist (3).

Die Untersuchungen von Thiele und Andersen zeigen, daß auch bei den ionotropen Gelen eine Neigung zur Bildung von ionotropen Sphäriten vorhanden ist. Auch die Neigung der Moleküle, sich in benachbarten Schichten der Sphärite senkrecht zueinander auszurichten, ist deutlich zu erkennen (siehe Abb. 6 u. 7).

Bei der Kristallisation von Polymeren aus stark verdünnten Lösungen bilden sich keine Sphärolithe, weil die in der Umgebung eines wachsenden Kernes entstehenden Spannungen zu schnell relaxieren. Jetzt wird von Thiele und Andersen gefunden, daß auch in ionotropen Gelen die ionotrope Doppelbrechung abnimmt, je nachdem die Möglichkeiten der Spannungsrelaxation größer sind, wie es z. B. bei abnehmender Länge der Moleküle der Fall ist. Es fällt besonders auf, daß nicht-aktive Begleitstoffe mitgeordnet werden. Das könnte ohne weiteres darauf hindeuten, daß die spezifischen Strukturen nicht auf die Kristallisation oder Gelbildung, sondern auf den Materialfluß zurückzuführen seien, der durch die parallele Ausrichtung der Moleküle hervorgerufen wird. Die Kristallisation oder die Gelbildung selbst lieferten nur die erforderliche Energie. Selbstverständlich sind ionotrope Sphärite nicht kristallin, obwohl es weiter wenig Unterschiede mit Sphärolithen gibt. Auch Sphärolithe begrenzen sich in der Regel geradlinig, und Spärolithe mit mehreren Zentren, die also Grundlamellen besitzen, haben wir in Guttapercha mehrmals beobachten können.

Der Zusammenhang zwischen den Untersuchungen von Thiele und Andersen und unserer Arbeit auf dem Gebiete der Kristallisation tritt also stark in Erscheinung. Einerseits stellt es sich heraus, daß die ionotropen Sphärite sich in ähnlicher Weise wie die Sphärolithe erklären lassen, während zum anderen diese ionotropen Sphärite den Auto-Orientierungsmechanismus für die Kristallisation unterstützen.

Schrifttum

1) Thiele, H. und G. Andersen, Kolloid-Z. **142**, 5 (1955).

2) Schuur, G., J. Pol. Sci. **11**, 385 (1953).
Schuur, G., „Some aspects of the crystallisation of high polymers" (Communication no. 276 by the Rubber-Stichting, Delft, Holland).

3) Friedel, M. G., Ann. phys. **18**, 274, 365 (1922).

From the Chemical Dept. of the Lucknow University (India)

Charge and Stability of Colloids

XIX. Effect of non-electrolytes

By A. C. Chatterji and Paramhans Tewari

(Eingegangen am 6. Juni 1955)

Introduction:

The effect of non-electrolytes on the stability of colloidal solutions was first attributed exclusively to the change in the dielectric constant produced by the addition of the non-electrolyte.

Ostwald and Cassuto (1) noted that organic liquids in general have a sensitising action on the hydrosols which was attributed to the lowering of dielectric constant. Freundlich (2) supporting this view showed by means of the Helmholtz equation that a lowering of the charge of the colloidal particle can be ascribed to a lowering of dielectric constant. Weiser (3) suggested that the addition of a non-electrolyte to a hydrosol may

nfluence the precipitation value of an electrolyte for he sol by cutting down the absorption of the precipitating ions or by displacing the stabilising ions. The two unctions being antagonistic, the precipitation concentration of an electrolyte may be either raised, lowered r remain unchanged under otherwise constant conditions. Sen (4) pointed out that the conclusion of Weiser (3) that the absorption of a non-electrolyte owers the absorption of the electrolytes is not generally alid. Boutaric and Semelet (5) have studied the ffect of surface tension on stability of colloids. Mukerji, Chaudhary and Rao (6) observed a decrease n the electrophoretic migration velocity of As_2S_3 sol fter the addition of methyl, ethyl or iso-butyl alcohols, arbamide, sucrose or acetone. They attributed the hanges mainly to variation in the thickness of the electrical double layer and were not able to connect them o dielectric constant. Sensitisation towards precipitaion by electrolytes has been observed by Chaudhary nd Ganguli (7) and also by Ghosh (8) in the case of he action of non-electrolytes on ferric hydroxide ydrosol. Lachs and Chawlinski (9) found that in nany cases the influence of capillary active non-electrolyte is to lower the coagulation value of univalent ons and to raise the coagulation value of multivalent ons. He interpreted the results in terms of changes in he thickness of electric double layer and the dielectric onstant. The thickness of the layer is affected only ightly by univalent ions and the dielectric constant hen determines the change in coagulation value, but nultivalent ions have a strong influence on the thickess of the double layer. In our previous paper delet to he influence of methyl, ethyl, n-propyl, n-amyl and n-exyl alcohols has been studied on negatively charged s_2S_3- and positively charged Fe_2O_3-sol and it has been hown that protection and sensitisation are not related o the nature of the charge of the colloids.

In the present paper we have studied the effect of methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-amyl, n-hexyl alcohols, glucose, sucrose, starch, gelatin and urea on the coagulation of selenium sol in the presence $BaCl_2$ as the coagulating electrolyte, with a view to extend our knowledge on protection and sensitisation.

Experimental:

The selenium sol was prepared by reduction of SeO_2 by hydrazine hydrate as modified by Kruyt and van Arkel (11). The sol was dialysed for one day in parchment paper and stored in Jena bottles in dark room.

The progress of coagulation was followed by observing the change in absorption values on a Spekker absorptiometer. Five c.c. of the sol together with varying amounts of the alcohol were taken in a series of test tubes (a). Into another series of test tubes 0,6 c.c. N/10 $BaCl_2$ solution with requisite quantity of distilled water to make the total volume of colloid-electrolyte mixture 10 c.c. were taken (b). The contents of (a) and (b) were mixed by pouring back and forth five times in each case to ensure uniformity.

A blank experiment in which the amount of the coagulating electrolyte was the same, but no alcohol was added, was also performed. With different amounts of various alcohols the blank experiment was repeated. K values have been compared at equal intervals of time to find out the effect of different concentrations of the non-electrolyte. One cm pathlength cell and filter No. 555 of Kodak make was used.

Table I

Concentration of the sol 0.396 gm/litre methyl alcohol

Time in minutes	$K \cdot 10^3$ values in presence of methyl alcohol										
	0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	3.0%	5.0%	10.0%	15.0%	18.0%	20%	30%
1	19.8	20.0	19.8	19.8	19.6	18.8	20.0	20.0	19.8	20.0	24.5
4	22.8	22.6	22.5	21.8	20.8	20.2	21.5	21.6	22.5	22.8	29.8
8	24.8	24.5	24.5	23.5	21.8	21.0	22.4	22.6	24.0	24.8	32.2
12	26.5	26.0	25.5	24.5	22.4	21.5	23.2	23.5	25.5	26.2	33.5
20	28.2	27.6	27.0	26.8	23.2	—	24.0	24.6	27.2	28.2	34.0
30	29.5	29.0	28.2	28.0	24.0	22.8	24.6	26.0	28.8	29.5	34.5

Table II

Ethyl alcohol

	0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	3.0%	5.0%	10.0%	20.0%	30.0%
1	19.6	19.5	19.8	20.2	20.2	21.2	21.4	22.6	25.6
30	29.5	29.4	30.4	30.8	31.0	31.2	32.4	33.8	35.5

Table III

n-propyl alcohol

	0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	3.0%	5.0%	10.0%	15.0%	17.0%	18.0%	20.0%	30.0%
1	19.5	20.0	19.5	19.6	19.4	19.5	18.5	19.0	20.0	19.8	20.5	23.2
30	29.5	29.2	28.2	28.0	28.0	27.2	24.2	24.8	27.4	29.4	30.2	34.2

Table IV

n-butyl alcohol

Time in minutes	$K \cdot 10^3$ values in presence of n-butyl alcohol 0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	3.0%	5.0%
30	29.6	29.5	29.5	25.0	23.5	22.5
1.0	19.5	19.2	19.2	19.0	10.5	10.2

Table V

Time in minutes	$K \cdot 10^3$ values in presence of n-amyl alcohol 0.0%	0.5%	0.1%	1.0%	n-hexyl alcohol 0.04%	0.08%
1	19.5	18.8	18.6	18.2	19.5	19.0
12	26.4	23.5	21.6	21.2	25.6	22.6
30	29.5	26.0	24.0	23.2	28.5	25.0

Table A

Urea

Time in minutes	$K \cdot 10^3$ values in presence of Urea 0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%	10.0%	20.0%
10	19.6	19.5	19.5	19.6	19.6	19.6	19.6
80	24.8	23.5	22.6	22.0	20.8	—	20.2
300	29.6	28.0	26.0	24.8	22.8	21.8	21.2

Table B.

$K \cdot 10^3$ values in presence of Glucose

1	0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%	10.0%	20.0%
10	19.6	19.2	19.2	19.0	19.2	19.2	19.2
80	24.8	21.8	21.6	20.5	19.8	—	19.6
300	29.6	25.3	24.0	23.2	22.8	20.5	20.0

Table C.

$K \cdot 10^3$ values in presence of Sucrose

	0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%	10.0%	20.0%
10	19.5	19.0	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5
80	24.6	22.0	21.0	20.8	20.5	—	19.4
300	29.5	24.8	24.2	23.6	22.5	21.5	20.4

Table D.

$K \cdot 10^3$ values in presence of Starch

	0.0%	0.01%	0.05%	0.1%	0.2%	0.3%	0.8%
10	19.5	19.0	18.8	18.5	18.2	18.0	17.8
120	26.5	19.4	19.0	18.5	18.4	18.2	17.8
300	29.6	20.0	19.0	18.5	18.4	18.2	17.8

Table E.

$K \cdot 10^3$ values in precense of Iso-Electric Gelatin

S = Concentration of gelatin = 3.69 gm/litre

	0.0	S/1000000	S/100000	S/10000	S/1000	S/100	S/10
1	19.5	19.6	19.8	19.6	19.0	18.0	18.0
8	24.8	25.0	26.0	24.8	19.4	18.6	18.0
30	29.6	29.6	30.8	29.8	20.5	20.0	18.2

Results and Discussions:

From table I it is observed that the absorption values continuously decrease with increasing concentration of methyl alcohol up to 5% after which there is no further decrease in the absorption value but the absorption coefficient remains less than that of the blank experiment up to nearly 18% of the alcohol content. At concentrations higher than 18% the absorption values increase. Thus it is evident that up to 5% methyl alcohol progressively stabilises the sol but above that concentration the stabilisation effect — decreases though, however, the sol remains stabilised up to 18% of the alcohol content. But in concentration ranges higher than 19% of alcohol the sol is sensitised. A similar effect of sensitisation was noticed by Janeck and Jirgenson (12) after a maximum stability concentration was reached. Table II shows that ethyl-alcohol sensitises the sol at all concentrations studied.

From table III it is clear that n-propyl alcohol progressively stabilises the sol up to 10% of the alcohol content but above delet 18% of the alcohol there is sensitisation similar to that of methyl alcohol.

From table IV and V it is evident that n-butyl, n-amyl, n-hexyl alcohols are stabilising the sol at all concentrations studied here.

From table A, B, C, D, and E it is clear that glucose, urea, sucrose and starch stabilise the sol at all concentrations studied in the present work while in the case of iso-electric gelation there is a sensitisation at very low concentration (.0000369 gm/litre) and a strong stabilisation at higher concentration. Thus except for ethyl alcohol, generally the substances studied here stabilise the sol. The sensitisation noticed in the case of methyl and n-propyl alcohols takes place only after 18 and 19% respectively when the sol has a very high concentration of alcohol.

Table VI

Wt% of glucose	Dielectric constant	Wt% of sucrose	Dielectric constant	Urea in molar conc.	Dielectric constant	Wt% of CH_3OH	D. C.
0.0	81.9	0.0	81.9	0.5	80.2	0.0	82.6
10.0	68.4	10.0	80.4	1.0	81.5	10.0	77.6
20.0	55.0	20.0	75.3	1.5	82.8	20.0	72.8
30.0	42.8	30.0	68.0	2.5	85.0	40.0	63.0
				3.0	86.17	60.0	52.0

From the results given in the last table appears that dielectric constant does not em to explain the sensitisation and pro-ction phenomenon.

The dielectric constant for urea solution creases with concentration and stabili-tion takes place as it should. The value dielectric constant for 10% sucrose is t very much different from 0.0% and so may be expected that there should not any sensitisation up to that concentra-on as has been observed in our present rk, but at higher concentration the value dielectric constant falls but even then abilisation takes place. The dielectric nstant for glucose solution at 10% and ove decreases appreciably. It falls from .9 to 55.0 at 20% of glucose concen-ation and therefore there should be sen-isation as suggested by Freundlich (2), ereas actually stabilisation has been served. The stability for glucose cannot explained in the light of dielectric con-ant values. Similar is the behaviour of thyl, n-propyl, n-butyl and other alco-ls. Thus it appears that Kruyt and Van uin's (13) and Lachs and Chawlins-'s (9) view that non-electrolytes in neral raise the coagulation value of valent ions and that the change in the cipitation value of the electrolytes does t seem to depend on the dielectric con-ant of the non-electrolyte is fully borne t by the present work.

Further work on the measurement of a-potential and surface tension is in gress with a view to find out their ect on a sensitisation and protection.

Summary

Effect of non-electrolytes like methyl alcohol, ethyl, propyl, n-butyl, n-hexyl alcohols, glucose, sucrose, urea, starch and iso-electric gelatin on negatively charged selenium oxide sol has been studied by Spekker absorptiometer in presence of barium chloride as coagulating electrolyte. It has been observed that the substances studied generally stabilise the sol except ethyl-alcohol in all concentrations, methyl and n-propyl alcohols in high concentrations which have been found to sensitise it. It has been found that dielectric constant does not seem to explain completely the phenomenon of sensitisation and protection.

Zusammenfassung

Mit Hilfe eines Spekker-Absorptionsmeters wurde der Einfluß von Nichtelektrolyten für Bariumchlorid als koagulierender Elektrolyt auf negativ geladenes Selenoxyd-Sol untersucht. Die angewendeten Nichtelektrolyte waren Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und n-Hexyl-Alkohol, Glukose, Sucrose, Harnstoff, Stärke und Gelatine (isoelektrisch). Es wurde festgestellt, daß in allen Fällen das Sol im allgemeinen stabilisiert wird außer durch Äthyl-Alkohol bei allen Konzentrationen, Methyl- und Propyl-Alkohol bei hohen Konzentrationen. In diesen Fällen wurde das Sol sensibilisiert. Außerdem wurde festgestellt, daß die Dielektrizitätskonstante offensichtlich nicht vollständig die Phänomene der Sensibilisierung und des Schutzes erklärt.

References

1) Ostwald, Wo., Grundriß der Kolloid-Chemie, **441**, (Dresden und Leipzig 1909).
2) Freundlich, Kapillarchemie 2nd ed., 637 (Berlin 1922).
3) Weiser, J. Phys. Chem. **28**, 1254 (1924).
4) Sen, Kolloid-Z. **38**, 310—14 (1926).
5) Boutaric und Semelet, Rev. gen. colloides **4**, 286—9 (1926).
6) Mukherjee, Chaudhary and Rao, J. Indian Chem. Soc. **5**, 697 (1928).
7) Chaudhary and Ganguly, J. Phys. Chem. **32**, 1872 (1928).
8) Ghosh, J. Chem. Soc. **2693** (1929).
9) Lachs and Chawlinski, Z. physik. Chem. **A 159**, 172 (1932).
10) Chatterji und Tewari, J. Indian Chem. Soc. **31**, 861 (1954).
11) Kruyt and van Arkel, Kolloid-Z. **32**, 29 (1923).
12) Janeck and Jirgenson, Kolloid-Z. **41**, 4—6 (1927).
13) Kruyt and van Duin, Kolloid-Beih. **5**, 270 (1914).

From the Department of Physical Chemistry, King's College, University of London

Isothermal Balance I

By Sampat Dayal Jha and Eric Rideal

(Eingegangen am 2. April 1935)

If we take some solution in a dish and place near it some pure solvent in another dish, and the entire system is covered and kept at a constant temperature then distillation of pure solvent takes place to the other dish which contains the solution. This process is known as isothermal distillation. If in place of pure solvent we take a solution of known concentration of a substance A, whose molecular weight is known, and in another dish take a solution of a substance B of known concentration but unknown molecular weight, then owing to difference in vapour pressures of the two solutions (as molar strengths of A and B are different) the distillation takes place till both have the same vapour pressure. The rate of distillation increases at lower pressures and higher temperatures. This method can be used for determining the molecular weight of a substance.

Niedrerl and Levy, (1) Niedrerl and Kasamal (2) have used isothermal distillation for determining the molecular weight of substances. The technique adopted by them is to keep solution of A and B of known concentration in two capillaries and seal them in an outer tube at a low pressure of about 1,5 mm Hg. The sealed tube is left in a thermostat maintained at constant temperature and the position of the menisci in both the capillaries is observed under a microscope at certain intervals, till a position of equilibrium is finally obtained. This involves in finding out the change in volume which has taken place in the two capillaries due to isothermal distillation and by simple calculation the molecular weight of B is known. In Signer's (3) method also the molecular weight is determined by the change in volume due to isothermal distillation. Clark (4) too has suggested a method which consists in finding out the change in volume. None of the previous workers have tried to find out the change in weight which takes place as a result of isothermal distillation.

An isothermal balance is essentially a micro-balance which uses the phenomena of isothermal distillation for calculating the molecular weight of substances. Here the change in weight which takes place as a result of distillation is found out directly with the micro-balance. The apparatus consists of a rectangular plate of metal about $15'' \times 15''$ and $^1/_2''$ thick, which has two pillars with pin-vices for stretching a piece of fine quartz thread. A mirror fixed to the thread carries a steel rod about 0,05'' thick which has equal lengths on both sides. On one side the rod has a mica pan and on the other a counter-weight whose position can be adjusted. The metallic plate has a smoothly ground surface and it supports a glass bell jar with its open mouth at the top through which the evacuation can be made. The bell jar has a finely ground base so that when placed in contact with the metallic plate (with a little grease) it can maintain vacuum for a number of days. The entire apparatus is covered by means of a perspex box, which provides for suitable thermostatic control of the entire unit. Near one side of the walls of the perspex box we place outside a lamp with a suitable focussing arrangement so that a beam of light can be thrown on the mirror attached to the quartz fibre and on the other side we have a recording drum, which has a sheet of ferro-paper attached to it, and thus the position of spot of light reflected from the mirror at any time can be known. The drum rotates continuously and has adjustable speed control arrangement.

Before starting any molecular weight determination with the balance, it is necessary to test for leaks in the apparatus. The jar has an outlet at the top, which through a manometer and a liquid air trap is connected to a Cenco-Hyvec pump. Vacuum is created inside the jar and it should be left for a few days to ensure that the mercury level does not fall. A fall in the mercury level shows a leak in the unit and can be checked by more perfect grinding of the metal plate and the ground base of the jar. Apiezon grease should be used to make good contact between the jar and the metal plate (3).

As the distillation proceeds with good speed at low pressures only, it is advisable to use pressures of about 10—20 mm Hg

When the temperature of the entire unit has been suitably controlled, then if the same solution is put on the pan and dish there should be no change in the position of the image when the apparatus has been left under vacuum for several days. Ordinary liquids lose their dissolved air under vacuum, which records a fall in the manometer and the liquid will appear to be boiling. Hence it is necessary that the solvents which are used for making the solution etc. should be freed from air by boiling for a long time, and when the solutions have been made these should be stocked in vacuum-sealed tubes. Whenever any solution has to be used it should be taken out by breaking the seal and after withdrawing the solution it should be again sealed under vacuum.

The balance is calibrated against a set of certified standard weights. By noting the change in the position of the image the increase in weight on the mica pan can be found out. All the solutes and solvents are weighed on a micro-balance. A minute drop of the solution put on the pan with a gla-pipette is sufficient to give the molecular weight, and the solute can also be recovered.

In order to find out the molecular weight of an unknown substance, a solution of known concentration is prepared in a suitable, either mixed or pure solvent and another solution of a standard substance and known molecular weight is prepared in the same solvent. The strengths of the solutions are so adjusted approximately that when the unknown is placed on the mica-pan and the standard solution in the dish, the distillation takes place from the dish to the pan. A weighed quantity of the standard solution is taken in the dish and a minute drop of the solution of the substance of unknown molecular weight is placed on the pan. The whole arrangement is covered by glass jar and perspex box, and evacuated till the vacuum is between 10—20 mm Hg. As a result of evaporation some of the solvent is lost from the pan and some from the dish. The loss which has taken place from the pan can be directly determined by noting the position of the light reflected from the mirror. Leave the system till it has come to equilibrium and find out the increase which has taken place on the mica pan as a result of isothermal distillation. Finally find out the weight of solution in the dish. The loss which has taken place from the dish is due to the process of evacuation and also due to distillation. The loss which has taken place due to distillation is equal to the increase in pan after evacuation. Hence we know the loss taken place from the dish due to evacuation. At equilibrium the solutions will have the same molar strength.

One of the authors (S.D.J.) is very grateful to the authorities at King's college London, to have him given facilities and other necessary assistance for constructing this apparatus. The author is also grateful to University of Delhi for having granted him study-leave and the British council for having given a travel-grant.

Zusammenfassung

Es wird eine Mikrowaage beschrieben, mit der durch die Methode der isothermen Destillation an kleinsten Substanzmengen Molekulargewichte bestimmt werden können.

References

1) Niedrerl, Joseph. B. and Arthur M. Levy, Science. **92**, 225, 6 (1940).
2) Niedrerl, Joseph. B. and David R. Kasamal, Science **100**, 228 (1944).
3) Signer, R., Ann. Chem. **478**, 246 (1930).
4) Clark, E. P., Semimicro quantitative organic analysis (New York N. Y. 1954).

Bücherbesprechungen

Surface Activity (Oberflächenaktivität). Von J. L. Moilliet und B. Collie-London. X, 379 Seiten mit 22 Abbildungen und 5 Tabellen. (London 1951, E. & F. Spon, Ltd.) Preis: geb. 55 s.

Das Buch gliedert sich in 3 Teile: Physikalische Chemie, Technische Anwendungen und Chemische Konstitution oberflächenaktiver Stoffe.

Es wendet sich also an den Praktiker dieses Gebietes und will ihm außer einer gründlichen Darstellung der wissenschaftlichen Grundlagen die Erkenntnisse vermitteln, die für die Anwendungstechnik eine Rolle spielen. Daneben sind einige Kapitel über die Chemie der behandelten Substanzen angefügt, die eine Übersicht über Konstitution und Darstellung geben. Obwohl bei der Darstellung der Grundlagen im wesentlichen die Ansicht der englischen Schule zur Geltung kommt, kann das Buch jedem empfohlen werden, der sich eine gründliche Kenntnis dieses Gebietes erarbeiten will.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Diffusion in Solids, Liquids, Gases (Diffusion in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen). Von W. Jost-Göttingen. XI, 558 Seiten mit ca. 170 Abbil-

dungen und zahlreichen Tabellen (New York 1952, Academic Press, Inc.). Preis: geb. Dollar 12.—.

Wenn man Probleme der Diffusion in Festkörpern behandelt, so gibt es heute zwei wichtige Monographien über dieses Gebiet, die eine, als 2. Auflage, 1951 erschienen, von Barrer, die andere: das vorliegende Buch. Das letztere ist jedoch hinsichtlich des Inhalts wesentlich umfassender, es betrifft in gleicher Weise auch Vorgänge in Flüssigkeiten und Gasen.

Es ist hervorgegangen aus dem Plan, eine 2. Auflage der bekannten Monographie des Verf. „Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen" (Dresden und Leipzig 1937) herauszubringen. Das Anwachsen der Erkenntnisse war Anlaß, zunächst die Diffusion allein ausführlicher darzustellen.

Im 1. Kapitel sind die fundamentalen Gesetze nebst vielen detaillierten Auswertungsformeln zusammengestellt. Hier werden die mathematischen Ansätze und die Lösungen einschließlich Diskussion des Gültigkeitsbereichs für alle praktisch vorkommenden Fälle diskutiert, wobei ein mathematischer Anhang noch Einzelheiten und Funktionaltafeln bringt.

Nach Besprechung der Fehlstrukturen von Kristallen folgt im 3. Kapitel als Vorbereitung für die Behandlung der Diffusion in Festkörpern eine Diskussion der Platzwechseltheorie. Kapitel 4 und 5 sind der Diffusion in Ionenkristallen einschließlich elektrolytischer Leitung, der Diffusion in Metallen und in unpolaren Kristallen gewidmet. Nach Besprechung der mit dem Diffusionsproblem eng zusammenhängenden Löslichkeiten in Festkörpern wird Permeation und Quellung behandelt (hier auch das Kapitel über Hochpolymere, das bei Barrer ein Drittel des Buches einnimmt, so daß Barrers Buch hier die natürliche Ergänzung ist). Sehr ausführlich sind im 9. Kapitel Oberflächenreaktionen diskutiert. Man erkennt besonders gut, wieso in der früheren Monographie Diffusion und chemische Reaktion gemeinsam behandelt wurden: Die Bildung von Oxydhäuten und Schutzschichten wird maßgeblich von Diffusionsvorgängen beeinflußt.

Die letzten drei Kapitel betreffen Gase, Flüssigkeiten und schließlich Thermodiffusion.

Zu vielen der Teilgebiete hat der Verf. selbst maßgebend in grundlegenden Arbeiten beigetragen. So ist eine Behandlung des Stoffgebietes von sehr geschlossener Art entstanden, ergänzt durch viele Tabellen und Abbildungen sowie ausführliche Literaturangaben, auch vollständig für diejenige Zeit, in der durch politische Umstände der literarische Kontakt stark behindert war. Die Darstellung ist sehr gedrängt und prägnant: Bei aller Kürze sind Feinheiten erwähnt, Grenzen bzw. schwache Punkte der behandelten Theorien und Experimente angedeutet.

Das vorliegende Buch ist nicht nur für den Bearbeiter des Gebietes der Diffusion ein unentbehrliches Standardwerk, es stellt ebenso eine klare Einführung und einen Ratgeber für jeden dar, der sich auf diesem Gebiet informieren will. Man möchte hoffen, daß eine folgende Auflage wieder in deutscher Sprache erscheinen wird. Der Verlag sorgte für gute Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker und Biologen. Von K. H. Meyer-Genf und H. Mark-Brooklyn. 3. Auflage. XIV, 1026 Seiten mit 229 Abbildungen (Leipzig 1953, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G.). Preis: geb. DM 58.—.

Die „Makromolekulare Chemie", hervorgegangen aus der 1930 erschienenen „Hochpolymeren Chemie", liegt nun als 3. Auflage vor. Nur 4 Jahre nach der 1949 von Meyer neu herausgegebenen 2. Auflage wurde sie notwendig. Der Verf. konnte diese Neuauflage durch seinen plötzlichen Tod im April 1952 nicht selbst zu Ende führen. Das Buch ist in seiner Art so bekannt und bewährt, daß Einzelheiten über den Inhalt und seinen Aufbau nicht wiederholt werden müssen. Es wurde laufend auf den neuesten Stand ergänzt, so z. B. durch Einfügung der von Debye in letzter Zeit ausgearbeiteten Methode der Molekular-Gewichts-Bestimmung mittels Lichtstreuung in Lösung. Trotz des Eingehens auf alle modernen Theorien sind keine schwierigen mathematischen Abhandlungen aufgenommen. Zahlreiche kleinere und größere Tabellen geben einen gewissen Einblick in die Eigenschaften verschiedener Stoffklassen. Instruktiv ist auch die Gegenüberstellung der aus den verschiedenen Kautschuktheorien folgenden Formeln, die Rezens. nirgends so vollständig dargestellt gefunden hat. Moderne Untersuchungsmethoden wie Spreitungsmessungen und Betrachtungen über plastisch-elastisches Verhalten und Relaxation sind ebenfalls aufgenommen.

Das Buch ist weiterhin ein notwendiger Teil in der Bibliothek von Instituten, deren Arbeitsbereich in die Chemie und Physik der Makromoleküle übergreift.

Der Verlag sorgte für eine gute Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Natural and Synthetic High Polymers Vol. IV (Natürliche und synthetische Hochpolymere Band 4). Herausgegeben von K. H. Meyer-Genf. 2. Auflage XX, 891 Seiten mit zahlr. Abbildungen (New York 1950, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. Dollar 15.—.

Dieser Band IV der Serie über Hochpolymere wendet sich insbesondere auch an den Biologen, der mehr und mehr für seine Forschung von den grundlegenden Erkenntnissen der Makromolekularen Chemie und Physik benötigt. Das Buch ist in seiner neuen Auflage gegenüber der Übersetzung des deutschen Buches „Hochpolymere Chemie" (Leipzig 1949) erheblich umgeschrieben, wie z. B. auch im Vergleich zur „Makromolekularen Chemie", 3. Aufl. (Leipzig 1953) das Fortbleiben des Kapitels über Bindungskräfte zeigt. Im übrigen dürfte es sich von dieser zuletzt erwähnten neuesten deutschen Ausgabe nicht sehr stark unterscheiden.

Es ist für jeden, der auf diesem Gebiet arbeitet und leichter den englischen Text liest, ebenso unentbehrlich wie das oben erwähnte über Makromolekulare Chemie (1953). Die Ausstattung entspricht dem bei Interscience Publishers hochstehenden Niveau.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von weil. H. Ulich-Karlsruhe. 6—7. neubearbeitete Auflage von W. Jost-Göttingen. XVI, 343 Seiten mit 103 Abbildungen (Darmstadt 1954, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: geb. DM 18.—.

Das Ulichsche Lehrbuch hatte in seiner kurzen, knappen Form einen großen Freundeskreis gewonnen. Nach dem Tode des Autors erhob sich die Frage, wer nunmehr eine Neubearbeitung und die damit notwendige Angleichung an den heutigen Stand der Forschung und Lehre übernehmen könnte. Man darf den Verlag Steinkopff beglückwünschen, daß es ihm gelang, hierzu Herrn W. Jost zu gewinnen.

Ohne den Grundcharakter des Buches wesentlich zu verändern — d. h. unter Beibehaltung einer Dar-

ellung von „ausreichender Strenge und hinreichender Verständlichkeit" —, wurde das Buch in vielen ankten modernisiert und ergänzt. Zum Beispiel rden die beiden Hauptsätze der Wärmelehre et- as ausführlicher als bisher behandelt. Zur Anpas- ng an die heute übliche Einteilung ergab sich aller- ngs eine Umordnung in den Kapiteln 2 und 3. Im nzelnen aber ist schon an der Einfügung von Ab- ldungen sowie ausführlicheren, auch ausländischen teraturzitaten an allen Stellen die Neubearbeitung s Buches, und zwar ohne Erweiterung des Um- nges, zu spüren. Abschnitte über Grenzflächen- scheinungen und den Zustand kolloider Lösungen, er die Kautschukelastizität als Entropiemechanis- us weisen den Leser auf den Zusammenhang mit r Kolloidik hin.

Der Bearbeiter ist bekannt durch seine knappe, äzise und dabei alles Wesentliche erfassende Art iner Darstellung. Das Buch wird sich in dieser uen Form zweifellos einen noch wesentlich weite- n Freundeskreis erwerben. Der Verlag sorgte für te Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie. on H. Umstätter und R. Schwaben-Berlin. II, 152 Seiten mit 106 Abbildungen. (Berlin-Göttin- n-Heidelberg 1952, Springer-Verlag). Preis: brosch. M 16,50.

Das Buch beginnt mit einer theoretischen Einlei- ng, die die Viskosität als Materialkonstante, ins- sondere auch für den Fall nicht-Newtonscher Flüs- gkeiten, zum Thema hat. Hierin werden Ansichten us dem Buch „Strukturmechanik" und den Arbeiten s Verf. wiederholt, über deren Zutreffen die Mei- ung geteilt ist. Der 2. Teil stellt die bekannten undlagen für die Berechnung der Strömungen in ver- hiedenen Viskosimetern dar, die mathematischen ormulierungen für die Korrekturen wie Gleitung der Wand, Hagenbach-Couette, Fromm- he Relaxationskorrektur usw. Es werden die For- eln für die Strömung um Kugeln und Zylinder, für e Rotation in zähen Flüssigkeiten, die Dämpfungs- rmeln für Schwingungen abgeleitet. Der 3. Teil ist titelt mit „Absoluten Viskosimetern", wobei vom rf. unter Absolutviskosimetern auch diejenigen räte gerechnet werden, „deren Dimensionen sich einem Eichwert erfassen lassen, so daß man quan- ativ übersehen kann, bis zu welchen Bereichen ne Eichung in absoluten Einheiten durch Eich- üssigkeit möglich ist."

„Nicht aufgenommen wurden solche Geräte, bei nen eine Theorie des Instrumentes noch nicht ent- ckelt wurde und der Gültigkeitsbereich einer Ei- ung ebensowenig vorausgesagt werden kann wie i den sog. konventionellen Viskosimetern, wo die- r empirisch ermittelt werden muß (S. 3) ." Dieser finition nach wird in die Behandlung trotzdem das öppler-Viskosimeter einbezogen, obwohl es nicht re ıg berechnet werden kann und man sich heute rüber klar ist, daß es bei Messungen von Gasen id bei Messungen für Substanzen mit anomalem rhalten keine sinnvollen Werte gibt. Die zugehö- ge Formulierung des Textes „mit dem Hinweis auf rospekte der Firma" ist allerdings sehr vorsichtig fßt. Auch das als Absolutinstrument noch stärker nstrittene Instrument, das Viskosimeter nach W. Cohn in seiner Fortbildung von Höppler als nsistometer, wird wie einige andere Konsistome- r erwähnt.

Wenngleich über die apparative Seite viele der in r Literatur beschriebenen Geräte zusammengestellt sind, so wäre doch eine schärfere Herausstellung wünschenswert gewesen, welche dieser Geräte und in welchen Bereichen sie wirklich einwandfreie Viskositätswerte zu messen gestatten. Andernfalls hätte man diesen Teil nicht „Absolute Viskosimeter" überschreiben sollen. Das Gebiet der Viskosimetrie ist ein Teilgebiet der Rheologie, dessen streng mathematische Begründung theoretisch und experimentell große Schwierigkeiten in sich trägt, die aber für eine weitere Entwicklung der Erkenntnisse überwunden werden müssen. Jeder, der sich auf diesem Gebiet betätigt, läuft Gefahr, Inexaktheiten zu begehen, wenn er sich nicht ganz streng auf das Wenige, schon sicher Geklärte beschränkt. Eine Einführung in die Technik viskoser Messungen sollte jedoch diese strenge Beschränkung, trotz des Wunsches, dem komplizierten Verhalten der Natur gerecht zu werden, in sich bergen, damit endlich wenigstens ein Teilgebiet, das Newtonsche Verhalten, durch rigoroses Ausscheiden der vielen zwar interessanten und heute leider noch angewendeten Apparate und Methoden zur Viskositätsmessung, auf völlig exakte Basis gestellt wird. Dazu hätte eine jeweilige, wenn vielleicht auch harte Kritik, an den meisten der beschriebenen Viskosimeter-Konstruktionen viel Gutes beitragen können.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Theory of Elasticity (Die Theorie der Elastizität). Von S. Timoshenko und J. M. Goodier-Palo Alto, Calif. 2. Auflage. XVIII, 506 Seiten mit 269 Abbildungen. (New York 1951, McCraw-Hill Book Co., Inc.) Preis: geb. Dollar 9.50.

Dieses Buch liegt in der 2. Auflage vor, in der Anlage im wesentlichen der 1. Auflage gegenüber unverändert, jedoch durch vielerlei Zufügungen ergänzt, besonders hinsichtlich der photoelastischen Methoden. Die mathematischen Anforderungen sind im Vergleich zu den behandelten Problemen nicht zu groß. Jede Aufgabe wird zunächst zweidimensional durchgeführt und das Dreidimensionale anschließend gebracht. Das hat zur Folge, daß der Leser sich zunächst die Behandlungsmethodik in dem einfachen Fall des Zweidimensionalen durchdenken und die Kapitel über dreidimensionale Probleme vorerst auslassen kann.

Der Inhalt des Buches betrifft vor allem die technische Anwendung und Probleme, wie sie im Apparatebau eine Rolle spielen, einschließlich der Auswertungs- und Behandlungsmethodik mit Photoelastizität, Membranverfahren von Prandtl usw. Die beiden letzten Kapitel enthalten thermische Spannungen und Wellenausbreitung in festen elastischen Medien. Das Buch ist als Nachschlagewerk für elastische Probleme durchaus zu empfehlen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

The Dynamical Character of Adsorption (Der dynamische Charakter der Adsorption). Von J. H. de Boer-Galeen (Holland). XV, 239 Seiten mit 45 Abbildungen. (London 1952, Oxford University Press). Preis: geb. 30 s.

Darstellungen über Adsorption gibt es eine ganze Reihe, keine davon trägt jedoch den Charakter des vorliegenden Buches. Der Autor hat beabsichtigt, über die reinen Energiebetrachtungen hinaus vor allem ein geschlossenes Bild der Dynamik an und in Oberflächen zu entwerfen, eine Vorstellung über Art und Intensität der Bewegungen der Moleküle in Oberflächen zu geben (Gas of superbees). Dies in aller Klarheit herausgestellt zu haben, so elementar es auch sei, ist allein schon ein Verdienst. Die weiteren Kapitel führen bis an die Grenzen der heutigen

Kenntnisse heran, sie umfassen ein- und mehrmolekulare Adsorption, das gesamte Gebiet der Langmuirfilme, Zusammenhänge von Kondensation und Adsorption und greifen in die angrenzenden Probleme wie Kristallwachstum, Kondensationskernbildung, kritische Phänomene, Kapillarkondensation, Quellung und Permeation in ein Material hinüber. Das Buch wurde im Anschluß an ein Kapitel in „Advances in Colloid Science" (New York 1950) geschrieben, in dem jedoch im wesentlichen nur energetische Fragen behandelt sind. Für den außenstehenden Leser ist die Darstellung interessant, für diejenigen, die selbst auf dem Gebiet in irgendeiner Richtung arbeiten, ist das Buch sehr anregend und unentbehrlich.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Fundamental Principles of Polymerization. Rubbers, Plastics, and Fibers (Grundlagen der Polymerisation. Kautschuk, Kunststoffe und Fasern). Von G. F. D'Alelio-Pittsburgh/Penna. X, 517 Seiten mit zahlr. Abbildungen. (New York 1952, John Wiley & Sons). Preis: geb. Dollar 10,—.

Das Buch ist ebenso wie das aus der Feder desselben Autors stammende „Experimentierbuch über Kunststoffe" entstanden, um über den eigentlichen Fachwissenschaftler hinaus einer breiteren Allgemeinheit die grundlegenden Kenntnisse auf dem Gebiete der Polymeren (Kunststoffe) zu vermitteln. Es geschieht dies auf anschaulicher Basis ohne wesentliche Mathematik an Hand von zahlreichen instruktiven Schemata, Beispielen und Abbildungen. Die historische Entwicklung (auch in Zitaten) über die Kenntnisse der Hochpolymeren ist eingearbeitet. Wenngleich ein größerer Abschnitt (160 S.) dem physikalischen Verhalten gewidmet ist, so wird doch der Hauptwert auf die Chemie, Molekülgröße, Reaktionskinetik gelegt. Das Buch ist als Einführung in das Gebiet durchaus zu empfehlen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Vinyl and Related Polymers (Vinyl und verwandte Polymere). Von C. E. Schildknecht-New York. XI, 123 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (New York 1952, John Wiley & Sons). Preis: geb. Dollar 12,50.

Der Autor ist Mitarbeiter der Celanese Corporation of America. Das Buch wurde 1946 begonnen mit dem Plan, eine „Monographie über deutsche Kunststoffe auf der Basis Acetylen", wie sie nach dem Krieg auf Grund des eroberten Materials bekannt geworden waren, zusammenzustellen. Es wurde dann allgemein auf Hochpolymere erweitert. Geschrieben für die Praxis, gedacht für einen breiteren Leserkreis, bringen die ersten Kapitel eine Einleitung in hochpolymere Chemie und in die Untersuchungsmethoden. Die Behandlung erfolgt ausgehend vom Styrol; alle bekannteren Polyvinylderivate sind erfaßt. Tabellen über Angaben der Monomeren und der Polymeren, der Standardfirmenbezeichnungen. Angaben der physikalischen Eigenschaften sind eingearbeitet, ebenso Angaben über Produktionsprozesse bzw. Verarbeitungsprozesse. Die Literatur ist im wesentlichen aus englischen Zeitschriften berücksichtigt, deutsche Zitate sind meist als Patente erfaßt. Überhaupt sind die Patentangaben und Zitate sehr ausführlich gehalten.

Das Buch ist zum Nachschlagen über irgendwelche Vinylpolymere im Labor von großem Wert.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Protoplasmatologia. Handbuch für die Protoplasmaforschung. Herausgegeben von L. V. Heilbrunn-Philadelphia und F. Weber-Graz.

Band 1: Die makromolekulare Chemie und ihre Bedeutung für die Protoplasmaforschung. Von H. Staudinger und M. Staudinger-Freiburg i. Br. IV, 73 Seiten mit 27 Abbildungen (Wien 1954, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 19,60.

Um dem Erforscher des Protoplasmas und den damit zusammenhängenden Fragen die für seine Arbeit wichtigen Grundlagen mitzugeben, ist diese Einführung in die makromolekulare Chemie geschrieben worden. Sie bringt die wesentlichen Gesichtspunkte dieses Gebietes in knapper und flüssiger Darstellung, wie sie auch aus H. Staudingers „Organischer Kolloidchemie" bekannt ist.

Von der experimentellen Methodik ist die der Freiburger Schule ausführlich besprochen. Der Referent bedauert, daß über die wichtigsten Bestandteile des Protoplasmas, die Proteine, wenig zu finden ist, doch ergibt sich dies aus der bevorzugten Behandlung makromolekularer Substanzen als Fadenmoleküle. Eine Betrachtung über die Rolle der Makromoleküle in der lebenden Substanz beschließt das mit Genuß zu lesende Büchlein.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Submicroscopie Morphology of Protoplasma (Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas). Von A. Frey-Wyssling-Bern. 2. englische Auflage. VIII, 411 Seiten mit 181 Abbildungen (Amsterdam 1953, Elsevier Publishing Company). Preis: geb. 55 s.

Das vorliegende Buch hat seinen festen Platz in der Literatur eigentlich schon mit der ersten noch deutschen Auflage von 1938 erobert, so daß im Grunde nichts mehr darüber zu sagen wäre. Die Weiterentwicklung der technischen Mittel für die Forschung der submikroskopischen Struktur bedingt jedoch, daß heute viele Aussagen nicht mehr nur indirekt erschlossen und durch Experimente auf verschiedenem Wege bestätigt werden müssen. Das Elektronenmikroskop erlaubt vielmehr, viele dieser Folgerungen in unmittelbaren Bildern zu beweisen. Man denke auch an die klassische Aufnahme von Tabak-Mosaikvirus, die Wyckhoff gebracht hat.

Seit der ersten Auflage 1938 hat sich das Gebiet außerdem stark weiterentwickelt und selbst seit der 1. englischen Ausgabe 1948 weiterhin vermehrt. Immer mehr zeigt es sich, wie viele Eigenschaften, besonders die im biologischen Bereich wichtigen, nicht allein durch die Grundtatsache des makromolekularen Baus der biologischen Substanzen erklärt werden können, sondern erst durch die heute als „Überstrukturen", als „Organisation" bezeichneten spezifischen Anordnungen der Makromoleküle. So ist für die Anwendung der makromolekularen Erkenntnisse auf biologischem Gebiete die Erforschung, Darstellung und Bearbeitung dieser Überstrukturen von außerordentlicher Bedeutung. Daß das Auflösungsvermögen der Elektronenmikroskope fast bis zur Grenze molekularer Dimensionen, bei anorganischen Substanzen bis zu einigen Å getrieben werden konnte, vor allem aber, daß heute Präparationsmethoden und Durchleuchtungsmethoden der Präparate existieren, bei denen trotz großer Empfindlichkeit der Präparate Zerstörung und Veränderung durch Austrocknen im Hochvakuum, Verbrennung usw. vermieden werden können, ist für die Forschung auf diesem Gebiet von großer Wichtigkeit.

Vielleicht vermißt man eine eingehendere Erwähnung z. B. der Zahnschen Arbeiten, ebenso die Beiträge Schiebolds, zusammen mit Günther, über „Cellulose und Bakteriencellulose", während die Versuche eines wenn auch zunächst groben Vergleiches von Knochenstrukturen mit Bildern, wie sie bei ionotropen Gelen und deren Er-

orschung auftreten können (Thiele), noch neuesten Datums sind (1954/55) und ev. in der nächsten Auflage erscheinen würden. Doch sind dies nur kaum zu erwähnende kleine Wünsche.

Jeder, der sich mit makromolekularen Substanzen beschäftigt, wird zwangsläufig irgendwie auch zu Betrachtungen biologischer Strukturen hingeführt. Es ist praktisch unmöglich, hierfür das vorliegende Buch nicht zur Verfügung zu haben und eingehend zu studieren. Die Darstellungsart ist ebenso wie die Wiedergabe der Abbildungen ausgezeichnet und angegend.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Linear Polymers (Einführung in die physikalische Chemie der Hochpolymeren). Von E. M. Frith und R. F. Tuckett-London. XII, 355 Seiten mit zahlr. Abbildungen und Tabellen. (London — New York — Toronto 1951, Longmans, Green and Company). Preis: geb. 18 s.

Das Buch wurde in den Jahren kurz nach dem Krieg als Einführung in die physikalische Chemie der Hochpolymeren geschrieben in dem Gedanken, daß „einerseits für das Gebiet nur Bücher existieren, erfaßt von Spezialisten für Spezialisten, in denen also viele Details vorausgesetzt sind, andererseits technische Aufsätze, die rein Erfahrungstechnisches und Anwendungstechnisches sowie die Aufzählung der entwickelten und untersuchten Substanzen enthalten". Wenngleich diese im Vorwort ausgesprochene Ansicht über das Schrifttum vielleicht doch etwas zu pessimistisch ist, so hat bis dahin tatsächlich ein Buch gefehlt, das die Probleme, ausgehend von den einfachsten Grundlagen, in Form einer Einführung sauber behandelt.

Nach den einleitenden Kapiteln über Struktur und Kinetik des Polymerisations- bzw. Kondensationsvorgang werden zunächst die thermodynamischen Prinzipien und Behandlungsmethoden in sehr klarer Weise wiederholt und auseinandergesetzt: die Thermodynamik der Ein- und Zweikomponentensysteme. Es folgt ihre Anwendung auf Hochpolymere. So entwickelt sich unter Zuhilfenahme statistischer Betrachtungen ein klares Bild über die Eigenschaften von Lösungen, über Quellung und die verschiedenen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung. Der letzte Abschnitt des Buches ist dem kompakten Zustand und dem plastisch-elastischen Verhalten gewidmet, während das dielektrische und optische Verhalten nur ganz kurz gestreift werden.

Das nun schon einige Jahre zurückliegende Buch kann jedem, der sich mit Makromolekülen beschäftigen will, als Einführung auch heute noch empfohlen werden.

F. H. Müller (Marburg/L.)

The Molecular Theory of Fluids (Die Molekulartheorie des Fließens). Von H. S. Green-London. Erschienen in der Sammlung: Deformation and Flow) VIII, 264 Seiten mit zahlr. Abbildungen (Amsterdam 1952, North-Holland Publishing Company). Preis: geb. hfl. 20,—.

In der Reihe „Deformation and Flow", Monographien über die Rheologie von natürlichen und synthetischen Substanzen, stellt das Buch „Molekulartheorie der Flüssigkeiten" einen besonders wichtigen Band dar. Es bringt als Thema die Born-Greensche Flüssigkeitstheorie, einen Versuch, den schwierig zu fassenden Zwischenzustand „flüssig" zu formulieren. Bekanntlich wurde bisher der flüssige Zustand von den beiden Grenzfällen vollkommener Unordnung (kondensiertes Gas) und relativ weitgehender Ordnung (quasikristalliner Zustand) aus gefaßt. Mathematisch bestehen erhebliche Schwierigkeiten zur Beschreibung der bei Flüssigkeiten allgemeinen „geordneten Unordnung" bzw. „ungeordneten Ordnung" in allen ihren Übergängen. Born und Green stellten hierzu die Behandlung mit Hilfe von Lebequeschen Integralen, Clusterintegralen, auf. Die Formulierung der Ausgangsgleichungen gelingt, ihre allgemeine Lösung aber stößt auf erhebliche mathematische Schwierigkeiten. Trotzdem erscheint dieser Weg der einzig mögliche, wenn man z. B. die Unstetigkeit der Kondensation, das Auftreten von den Koexistenzbereichen flüssig-gasförmig etc. erfassen will.

Die Bedeutung des Buches liegt also darin, daß hiermit eine in sich geschlossenen Darstellung dieser modernen Flüssigkeitstheorie vorhanden ist. Trotz der Tatsache, daß der Autor versucht hat, mit einem bescheidenen mathematischen Apparat auszukommen, bleibt das Buch notwendigerweise nicht leicht verständlich. Doch werden an allen Fällen Ergänzungen durch qualitative und halbquantitative Beschreibung in rein physikalischen Größen eingefügt, so daß das Neue dieser ganzen Theorie deutlich wird. Ein wesentlicher Teil ist der Statistik und Schwankungstheorie gewidmet. Unterschieden wird ferner zwischen dem Verhalten und Eigenschaften der Flüssigkeiten in Ruhe und in Bewegung. Einige Punkte, die behandelt werden, sind z. B. Röntgen- und optische Streuung im Zusammenhang mit Dichteschwankungen und Struktur, Theorie von Kondensation und Verfestigung, (Schmelzen und Kristallisation), Viskosität und thermische Leitfähigkeit, Oberflächenspannung, Dielektrizitätskonstante und Elastizität (letzteres ohne Erwähnung von Maxwell!). Ein Kapitel zur Quantentheorie der Flüssigkeiten und damit über die Grenzen der klassischen Theorie bildet den Abschluß.

Wenngleich also das Buch alles andere als leicht lesbar ist, so stellt es einen so wichtigen Abschnitt in unserer Erkenntnis über Flüssigkeiten dar, daß jeder, der sich mit dem Wesen des flüssigen Zustandes im Rahmen seiner Forschung auseinandersetzen muß, es gelesen haben sollte.

F. H. Müller (Marburg/L.)

The Physics of Rubber Elasticity (Die Physik der Kautschukelastizität). Von L. R. G. Treloar-Welwyn Garden City. VIII, 254 Seiten mit zahlr. Abbildungen (London 1949, Oxford University Press). Preis: geb. 21 s.

Die Eigenschaft der Kautschukelastizität wurde lange Zeit in engster Verbindung mit der speziellen Konstitution des Naturkautschuks gebracht. Die Entwicklung etwa der letzten 20 Jahre zeigt jedoch, daß der kautschukelastische Zustand eine sehr allgemeine Eigenschaft makromolekularer Materie sein kann, wenngleich er bei anderen Substanzen in anderen Temperaturbereichen auftritt. Es ist das besondere Verdienst des Verf., schon durch den Titel des Buches als „Physik der Kautschukelastizität" dies äußerlich deutlich zum Ausdruck gebracht zu haben. Dementsprechend beschäftigt sich das Buch nicht mit der speziellen Struktur der heute bekannten verschiedenen Natur- und Kunstkautschuke und ebensowenig mit den Verarbeitungsprozessen, insbesondere der Vulkanisation oder den Untersuchungen am Kautschukmolekül, d. h. den Molekulargewichtsbestimmungen und den Eigenschaften in Lösung, wie die sonst über Kautschuk geschriebenen Bücher. Vielmehr wird mit möglichst geringem, aber für die Klarheit notwendigen Aufwand an Mathematik die Kautschukelastizität, die Physik des kautschukelasti-

schen Zustandes behandelt, vor allem also die entropie-elastische bzw. statistische Theorie der Kautschukelastizität. In den späteren Kapiteln kommen dann die Ergänzungen dieser Theorie, wie sie durch Vernetzung und Raumbedarf und bei Betrachtung extremer Deformationen erforderlich sind, wie ferner die partielle Kristallisation beim Strecken das Verhalten beeinflußt, Relaxationserscheinung und Fließen sowie das dynamische Verhalten des Kautschuks, ausgiebig zur Sprache.

Wenn auch die Entwicklung der Kenntnisse rasch weitergeschritten ist, so stellt diese Monographie noch immer eine besonders klare und prägnant geschriebene Einführung für jeden dar, der sich mit diesem Gebiet beschäftigen möchte und von vornherein die allgemeinen Möglichkeiten des Kautschukverhaltens vom molekularen und nicht von einem engeren chemischen Standpunkt aus übersehen will. Insbesondere dürfte sich die Prioritätsfrage für die Idee der thermodynamisch-statistischen Erklärung entsprechend der tatsächlichen Entwicklung gerecht dargestellt sein, über die ja in der Literatur manche unangenehme Ausführung zu finden ist.

Das kleine Buch gehört in die Bibliothek jedes sich mit den Grundlagen beschäftigenden Laboratoriums für makromolekulare Substanzen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Fortschritte der Verfahrenstechnik 1952—1953. Herausgegeben von der ingenieurwissenschaftlichen Abteilung der Farbenfabriken Bayer A. G.-Leverkusen. XX, 496 Seiten mit 76 Abbildungen (Weinheim 1954, in Kommission bei Verlag Chemie GmbH.) Preis: geb. DM 39,—.

Unter dem Titel „Fortschritte der Verfahrenstechnik" wird die ingenieurwissenschaftliche Abteilung der Farbenfabriken Bayer A. G. Leverkusen in gewissen Zeitabständen Berichte und kritische Zusammenfassungen über Fortschritte auf diesem Gebiet veröffentlichen. Diese geplanten Bände sollen dem Praktiker die Einarbeit in den einzelnen Gebieten erleichtern und sollen den Leser vom Zwang entlasten, die in Fachzeitschriften, Kongreßberichten und Monographien verteilten einschlägigen Arbeiten sämtlich selbst durchzusehen. Als Mitarbeiter konnten viele namhafte Fachleute gewonnen werden, wobei, um Einseitigkeit zu vermeiden, der größte Teil der Mitarbeiter außerhalb der Farbenfabriken tätig ist. Man findet in insgesamt 28 Abschnitten sämtliche Gebiete der Verfahrenstechnik berücksichtigt, um einige zu nennen: Hoch- und Tieftemperaturtechnik, mechanische Flüssigkeitstrennung, Extraktion, Flotation, Rektifizieren, Zerkleinern, Strömungslehre, Vakuumtechnik, Oberflächenschutz, Meß- und Regeltechnik. Die einzelnen Abschnitte sind im Text sehr kurz gehalten, doch jeweils mit ausgiebiger Literatur versehen, die meist noch übersichtlich gestaffelt ist (z. B. Pumpen, Manometer, Aufdampfung, Vakuummetallurgie, Ventile, Dichtungen im Abschnitt über Vakuumtechnik). Abbildungen und Tabellen ergänzen die Ausführungen. Ausführliche Verzeichnisse erleichtern den Gebrauch als Nachschlagewerk.

Eine endgültige Würdigung, inwieweit der so eingeschlagene Weg dem ins Auge gefaßten Ziel entspricht, wird man erst nach einiger Zeit des Gebrauches treffen können. Dem Rezens. erscheint diese Idee, die etwa der Weiterführung Eucken-Jakob, „Der Chemieingenieur" und des 1. Bandes von Ullmann entspricht, außerordentlich begrüßenswert.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Handbook of Scientific Instruments and Apparatus (Handbuch wissenschaftlicher Instrumente und Apparate). Veröffentlicht in Verbindung mit der 39. Ausstellung der Britischen Physikalischen Gesellschaft. 286 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (London 1955, The Physical Society).

Das vorliegende Buch stellt eine Art Führer durch die 39. Ausstellung der Englischen Physikalischen Gesellschaft (Physical Society) London, dar, die erstmalig in der Royal Horticultural Society's New Hall in London vom 25.—28. April 1955 stattfinden mußte. Durch die Ausweitung der Ausstellung war es unmöglich, gemäß der bisherigen Tradition die Veranstaltung im Imperial College of Science and Technology abzuhalten. Das Handbuch gibt eine kurze Besprechung sämtlicher ausgestellter Geräte, zum Teil mit Literaturhinweisen und häufig ergänzt durch Abbildungen. Vertreten ist nicht nur die Instrumenten-Industrie selbst, sondern es zeigen auch zahlreiche Hochschul- und Forschungs-Laboratorien ihre neuesten Geräteentwicklungen. Jedoch beschränkt sich der ausstellende Kreis ausschließlich auf England. Ausstellerverzeichnis und Sachverzeichnis ermöglichen rasche Übersicht.

Das Buch gibt dem Experimentator weitere Anregungen und Einblicke in die Vielfalt erprobter Geräte und deren Beschaffungsmöglichkeiten.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Kunststoff-Taschenbuch. Begründet von F. Pabst. Herausgegeben von H. J. Saechtling und W. Zebrowski-Troisdorf. 11. (4. neubearbeitete) Ausgabe. 385 Seiten mit 28 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (München 1954, Carl Hanser Verlag). Preis: geb. DM 10,80.

Das Kunststoff-Taschenbuch, nunmehr schon zum vierten Mal von Saechtling-Zebrowski neu bearbeitet, liegt hier in der 11. Ausgabe vor. Es ist als praktischer Ratgeber für jeden, der Kunststoffe verarbeitet oder sich kurz über Kunststoffe informieren will, seit langem ein unentbehrlicher Ratgeber. So wäre unter Hinweis auf frühere Besprechungen eigentlich das Buch nur in seiner neuesten Form in Erinnerung zu bringen. Es muß aber erwähnt werden, daß auch diesmal die Verfasser das Taschenbuch inhaltlich erneut weiter ergänzt und ausgebaut haben, so daß es in jeder Hinsicht auf dem neuesten Stand gehalten wird. Man vergleiche hierzu z. B. vor allem noch den Abschnitt 12 über Zustandsformen. Umfang und die Geschwindigkeit der Entwicklung auf diesem Gebiet sind außerordentlich groß, so daß man den Verfassern dankbar dafür sein muß, daß sie das bewährte Taschenbuch in so vorzüglicher Weise auf dem Laufenden halten.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Einführung in das Kunststoffgebiet. Von Wilhelm Schaefer-Berlin. Zweite, neubearbeitete Auflage. (Leipzig 1953, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G.) XV, 594 Seiten, 229 Abbildungen, 122 Tabellen. Preis: geb. DM 30.—,

Die neue Auflage der Einführung in das Kunststoffgebiet umfaßt die Kapitel „die Chemie der Hochpolymeren, die Physik der Hochpolymeren, Kunststoffe des Handels, die Kunstfasern, Werkstoffe aus Kunststoffen, der Einsatz von Kunststoffen, die chemische Prüfung der Kunststoffe, und die physikalische Prüfung der Kunststoffe."

Das umfangreiche Tatsachenmaterial ist nach gewissen Gesichtspunkten geordnet worden, ohne damit im Einzelfall über die Beschreibung hinaus Ordnung und Klarheit zu schaffen. Das trifft besonders für die einführenden allgemein gehaltenen Kapitel

t. Bereits der Abschnitt über die Chemie der Hochpolymeren stellt den Leser vor einen Wust von Beiffen, technischen Methoden und chemischen Vorngen. Es fehlt jede Verallgemeinerung, die vom inzelfall gelöst, zum größeren Verständnis führt. asselbe gilt ebenso für das Kapitel über die Physik r Hochpolymeren. Die rein technischen Abschnitte nd auf Grund ihres beschreibenden Charakters arer.

Neben einer nicht unbeträchtlichen Reihe fehlerafter Darstellungen und Erklärungen ist die sprachhe Gestaltung des Buches unzureichend. Der Korktur sind viele Rechtschreibungsfehler entgangen. ie Literaturangaben beschränken sich im wesentchen auf die deutsche Industrieliteratur bis 1952. ie zahlreichen Bilder zeigen hauptsächlich Fertigodukte aus Hochpolymeren und Verarbeitungsaschinen.

Wenn der Verfasser sein Buch für „Interessenten, elche sich über das für sie noch unbekannte Gebiet nen Überblick verschaffen wollen" und für Studiende „als Lehrbehelf" gedacht hat, dann muß der eferent diesem Personenkreis dringend vom Stuum des Buches abraten.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Building Materials — Their Elasticity and Inelasticity (Baumaterialien, ihr plastisch-elastisches Verhalten). Von M. Reiner und A. G. Ward-Haifa. Erschienen in der Sammlung: Deformation and Flow) XV, 560 Seiten mit 185 Abbildungen und 26 Tabellen. (Amsterdam 1954, North-Holland Publishing Company). Preis: geb. 84 s.

Der Titel dieses, in der Reihe „Deformation and Flow" erschienenen Buches läßt erwarten, daß der Frage kommende Stoff mehr auf die Bedürfnisse es Technologen und Bautechnikers zugeschnitten t, eine Vermutung, die durch den Inhalt weitgend bestätigt wird. Trotzdem hat es der Herausber unternommen, auch auf grundsätzliche Fragen r Physik und physikalischen Chemie des plastischastischen Verhaltens fester Körper einzugehen. So ist den ersten drei einführenden Kapiteln ein kurzer briß der theoretischen Rheologie gegeben unter beonderer Beachtung der bei der Untersuchung des plaisch-elastischen Verhaltens wichtigen physikalischemischen Gesichtspunkte und der aus den neueren kenntnissen der Rheologie für die Festigkeitslehre ichtig gewordenen Tatsachen (Bearbeiter: M. Reier; P. Mason und A. G. Ward; A. M. Freudenal). In einem zweiten, in zwei Kapitel gliederm Abschnitt werden die Eigenschaften der vorliegend elastischen Baustoffe beschrieben, wobei die arbeitung des Kapitels „Metalle" von P. Feltham nd M. W. Thring, die des Kapitels „Holz" von F. S. Hearmon übernommen wurde. Daran anhließend diskutieren P. Mason die Eigenschaften on Verputz und Mörtel, E. Forslind die von fribem Beton, E. Torroja und A. Paez die von abbundenem und bewehrtem Beton sowie C. van er Poel die Eigenschaften von Straßendecken aus sphalt. Im vierten Abschnitt wird die Bedeutung r Erde für die Bautechnik besprochen, und zwar e einem Kapitel die des Bodens vom geotechschen Standpunkt aus (A. W. Skempton und A. . Bishop), die der Erde im engeren Sinne als aumaterial (H. Neumann) und schließlich die igenschaften und die Bedeutung roher und geaanter Tonerzeugnisse, soweit sie in den behalten Rahmen passen (H. H. Macey). Der nächste bschnitt ist etwas knapp ausgefallen und hat deshalb mehr den Charakter eines Anhanges erhalten, dem untergebracht werden mußte, was sonst keinen Platz mehr fand: Er befaßt sich mit Werkstoffen, die bautechnisch zwar nicht von grundsätzlicher Bedeutung sind, auf deren Erwähnung jedoch auch nicht verzichtet werden konnte. Hierzu gehören z. B. Anstriche, Kitte, Gipsplatten oder Faserplatten (Bearbeiter: G. W. Mack). Über Natursteine und den Werkstoff Glas, der in der modernen Architektur immer mehr Beachtung findet, haben wir leider auch in diesem Anhang nichts finden können.

Das Buch ist in der Lage, einen gewissen Überblick über den Stand der Technologie der Baustoffe zu geben, soweit es sich um deren plastisch-elastisches Verhalten handelt. Die Ergebnisse neuerer Untersuchungen z. B. über das plastisch-elastische Verhalten der Metalle oder die Frostbeständigkeit keramischer Baustoff sind z. T. noch nicht verwertet; ebenso haben wir eine Besprechung der Theorien des ideal plastischen Verhaltens vermißt, die für den Bauingenieur von besonderem Interesse wäre und die etwa im Rahmen der Beschreibung der Eigenschaften roher Tone gebracht werden könnte. Die Ausführungen der einzelnen Kapitel sind durch Zitate von Originalarbeiten wenigstens teilweise belegt, die Literaturverzeichnisse können jedoch in keinem Fall als vollständig angesehen werden. Trotz dieser Schönheitsfehler kann man das Buch jedem Technologen empfehlen, der sich mit der Herstellung oder Prüfung bautechnisch wichtiger Werkstoffe zu befassen hat. Auch Bauingenieure und Architekten werden manchen Gewinn von einer aufmerksamen Lektüre der Monographie haben. Einen besonders eigenartigen Reiz übt es schließlich auf jeden aus, der sich von einem allgemeinen Standpunkt aus mit dem plastisch-elastischen Verhalten der Materie befaßt, weil hier am Beispiel eines praktisch außergewöhnlich wichtigen Gebietes die ganze Problematik der Anwendbarkeit einiger Theorien dieses Forschungszweiges auf den konkreten Fall aufgezeigt wird; wir glauben, daß selbst Spezialisten auf diesem Gebiet dem Buch eine Fülle von Anregungen entnehmen können.

E. Deeg (Würzburg)

Die Papierelektrophorese. Von Ch. Wunderly-Zürich. 128 Seiten mit 46 Abbildungen (Aarau und Frankfurt a. M. 1954, Verlag H. R. Sauerländer & Co.). Preis: kart. DM 10,—.

In ähnlicher Weise wie die Papierchromatographie hat die Papierelektrophorese in den letzten Jahren eine überraschend breite Anwendung erfahren. Die wesentlichsten Erkenntnisse gehen bis etwa 1950 zurück, seit welcher Zeit der eindeutige Nachweis für die Trennung makromolekularer bzw. kolloider Substanzgemische mit Hilfe der neuartigen elektrophoretischen Methodik erbracht werden konnte. Größtenteils betreffen diese Arbeiten die Auftrennung von Serumprotein, aber auch anderer Proteingemische. Man kann wohl mit Recht behaupten, daß die Rolle, die der Papierchromatographie für die Trennung von Stoffen von kleinerem Molekulargewicht heute zukommt, die Papierelektrophorese für Stoffe mit entsprechend hohem Molekulargewicht einnimmt.

Der Autor bringt in seinem Büchlein in verständlicher und übersichtlicher Weise eine Zusammenstellung der theoretischen Grundlagen, Methoden und wichtigsten Ergebnisse. Es kann dem Studium des interessierten Fachkollegen bestens empfohlen werden.

H. Erbring (Köln)

Vorlesungen über theoretische Physik, Band IV: Optik. Von A. Sommerfeld-München. IX, 389

Seiten mit 96 Abbildungen (Wiesbaden 1950, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung). Preis: geb. DM 18,50.

Im Rahmen der Sommerfeldschen Vorlesungen, die mit 6 Bänden heute komplett vorliegen, schließt sich die „Optik" eng an den 3. Band „Elektrodynamik" an. Es ist daher aus diesem nicht nur das Schema der Maxwellschen Gleichungen übernommen und als bekannt vorausgesetzt, sondern auch deren Invarianz gegenüber der Gruppe der Lorentz-Transformationen.

Wieder, wie die anderen Bände, beginnend mit einer kurzen Skizze der historischen Enwicklung wird im ersten Kapitel Reflexion und Brechung des Lichtes behandelt. Hier finden sich Interferenzerscheinungen und Polarisationserscheinungen, soweit es sich nicht um Beugungen handelt. In Kapitel II folgt die Optik bewegter Medien einschließlich Photoeffekt. An dieser Stelle wird also erstmals die gleichberechtigte korpuskulare Seite des Lichtes angeschnitten. Die folgenden Kapitel „Dispersionstheorie", „Kristalloptik" und „Beugung" führen teils in klassische Gebiete (Kristalloptik), teils bis zu modernen Theorien bzw. Problematiken (Beugung).

Wenn man das Sommerfeldsche Buch etwa vergleicht mit der ebenfalls ausgezeichneten Darstellung, die Max Born 1932 gegeben hat, so muß man feststellen, daß sich beide in ausgezeichneter Weise ergänzen. Sommerfeld hat anders als Born nicht die geometrische Optik als besonderes Kapitel herausgezogen und abgetrennt. So mag bei ihm der Leser vergeblich z. B. eine Zusammenstellung der Abbildungsfehler in so geschlossener Weise suchen wie bei Born. Andererseits ist bei Sommerfeld die enge Parallele mit Problemen aus der Elektrodynamik, z. B. dem Problem der Linsenvergütung, dem Problem von Signalgeschwindigkeit und damit der Gruppenfortpflanzung, näher behandelt. Sehr instruktiv sind die Ausführungen über das Wesen des weißen Lichtes, die Bemerkungen zur modernen Photonentheorie und zum Cerenkov-Elektron.

Man spürt wie in den übrigen Bänden der Vorlesungsreihe das große didaktische Geschick des Autors, der seine Hörer und Leser auf ihm eigene Weise zu fesseln weiß.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Moderne Wasch- und Reinigungsmittel. Heft I/1: Alkylsulfosäuren und -sulfonate. 1. Nachtragsband mit Anschlußliteratur 1950—1954. Von H. Manneck. 48 Seiten (Garmisch-Partenkirchen 1955, Moser-Verlag). Preis: kart. DM 20,—.

Die durch Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen hergestellten Alkylsulfonate haben im Kriege als Waschrohstoffe eine wichtige Rolle gespielt. Leider ist es nicht gelungen, die Reaktion so zu steuern, daß eine vorwiegend endständige Sulfierung und damit die Voraussetzung für eine hohe Waschwirkung erreicht wird. Aus diesem Grunde ist die Erzeugung an einschlägigen Produkten in den westlichen Ländern heute nicht mehr sehr bedeutend.

H. Manneck hat es trotzdem unternommen, die in den Jahren 1950 bis 1954 hinzugekommenen Publikationen und Patente in einem ersten Nachtragsband zu dem 1952 erschienenen Heft I übersichtlich zusammenzutragen. Er behandelt zuerst die Ausgangsmaterialien und anschließend die Theorie und Technik der Sulfochlorierung unter Einschluß der neueren Varianten, insbesondere der Sulfoxydation. Weiter wird die Neutralisation und Aufarbeitung der Sulfochloride geschildert sowie die Verwendung der Alkylsulfonate in der Seifen- und Waschmittelindustrie, in der Textilindustrie, in der Lederbearbeitung und auf einigen sonstigen Gebieten. Interessant ist die Beschreibung verschiedener Umsetzungsverfahren für Sulfochloride insbesondere mit Aminen, von denen einige technische Bedeutung erlangt haben. Den Abschluß bilden eine Tabelle mit Handelsnamen und eine Zusammenstellung des berücksichtigten Schrifttums.

Das Heft bildet eine willkommene, arbeitsparende Unterlage für jeden, der sich trotz der eingangs erwähnten Einschränkung näher mit den Alkylsulfonaten und ihren Vorprodukten beschäftigen muß.

Kling (Düsseldorf)

Grundlagen der Metallkunde. Von G. Masing-Göttingen. 3. verbesserte Auflage. VIII, 148 Seiten mit 140 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 12,60.

Die weiterhin ergänzte 3. Auflage entspricht der Darstellung der Grundlagen der Metallkunde, hervorgegangen aus Vorlesungen des Autors. Phänomenologie der Erscheinungen, atomistische Strukturen, Legierungs- und Mischkristallbildung, thermisches Verhalten, Plastizität, Rekristallisation und Korrosion sind Unterkapitel. Anhand von Abbildungen und Tabellen entsteht ein klarer Überblick sowohl über das Physikalische wie das Technische der Metallkunde und über die Zusammenhänge zum mikrokristallinen Feinbau. Der Autor ist wie keiner berufen, eine solche klare Einführung in das Gebiet zu schreiben.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Dynamik der mitteleuropäischen Mineralböden. Von W. Laatsch-München. 3. Auflage XII, 277 Seiten mit 60 Abb. u. 4 Tafeln. (Verlag Theodor Steinkopff Dresden 1954). Preis: geb. DM 21,50, br. DM 20,—.

Es war in der 1. Auflage (1938) das wichtige und sehr begrüßte Anliegen des Verf., den Boden als ein dynamisches lebenerfülltes System, einem Organismus vergleichbar, nicht nur als ein bloßes ruhendes, mineralisches Substrat zu kennzeichnen und auf moderner Grundlage die einzelnen ineinander greifenden Teilprozesse sowie deren Substrate herauszuschälen. Neben eine beschreibende Geländeuntersuchung, deren Ergebnis bodenkundliche Übersichtskarten (H. Stremme u. Mitarb. in Deutschland) mit einer Reihe von „Bodentypen" darstellen, sollte diese „begründende Erforschung der chemisch-biologischen Wirkungen" treten und damit erst das notwendige Rüstzeug für die Beurteilung der Bodenunterschiede — sie soll „eine Ganzheitsbetrachtung" sein —, der „tiefen Zusammenhänge zwischen Form und Leistung" abgeben und weiterhin Anregungen zur praktischen Auswertung für Erhaltung und Steigerung der Bodenfruchtbarkeit vermitteln. —

Die vorliegende völlige Neubearbeitung erscheint unter einem allgemeineren Titel, der die Verbreiterung der Basis erkennen läßt, insofern die Bodentypen meist nicht erst durch acker- und waldbauliche Maßnahmen, sondern naturbedingt ihre wesentlichen und charakteristischen Merkmale kraft ihrer Dynamik entwickeln und dies nicht nur in Deutschland, sondern auf einem breiteren mitteleuropäischen Raum. Nach dem Vorwort will sie auch mehr als früher nur der Lehre von der Forschung als unmittelbar der Praxis dienen. Der allgemeine Teil läßt, bei doch fast gleichem Umfang und fast gleicher Bilderzahl, eine eindringliche Verarbeitung bedeutender seitheriger Fortschritte der Forschung, eine verbesserte, straffere Gliederung des Stoffes und didaktische Fassung erkennen. Nach Durchsprache begrifflicher und einiger phänomenologischer Grund-

ngen werden ganz kurz die mineralischen Ausgangsprodukte behandelt, dann die einzelnen Formen der Verwitterung, die Tonminerale, bezüglich deren Verf. ausdrücklich wieder auf der Anerkennung auch amphoterer Gele neben kristallisierten Neubildungen besteht und deren Struktur in ihrer vielseitigen Bedeutung für die Reaktionen im Boden eingehender diskutiert ist, ferner die Vorgänge des Kationenaustausches, der Fixierung von Kalium, der Phosphorsäurehaushalt (ein fast völlig neuer Abschnitt von 30 Seiten). Das Kapitel über den Humus trägt besonders weitgehend neueren Erkenntnissen über die Huminsäuren Rechnung. Eine Erörterung über den Stickstoffkreislauf ist neu eingefügt. Bodengefüge und Wasserhaushalt der Böden schließen sich an. — Auch der systematische Teil läßt wichtige, durch neuere Erkenntnisse geforderte Änderungen der Nomenklatur, der systematischen Ordnung und der gegenseitigen Abgrenzung der Bodentypen erkennen. Neue Namen treten auf; man darf weitgehende Übereinstimmung mit einer zu erwartenden erweiterten Systematik aus Krefeld in Übereinstimmung mit der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft annehmen. Das Schrifttum scheint weitgehend bis in die jüngste Zeit verarbeitet (indes ist das Autorenregister nur schwach vermehrt, das Sachverzeichnis sogar im Umfang verkleinert). 2 Tafeln mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen (aus Prof. Flaigs Institut f. Bl. Biochemie des Bodens) sind neu.

Gute Ausstattung und saubere Figuren, die Ref. sich in einer eventuellen Neuauflage an Zahl vermehrt und dabei anders ausgewählt wünschen möchte, sind mit einem erfreulich mäßigen, für Studierende erschwinglichen Preise verbunden.

H. Seifert (Münster/Westf.)

Mathematical Engineering Analysis (Anleitung zur mathematischen Darstellung technischer Probleme). Von R. Oldenburger-Rockford, N. J. IX, 426 Seiten mit 220 Abbildungen (New York 1950, Macmillan Company). Preis: geb. Dollar 6.—.

Das Buch hat einen eigenartigen Charakter. Es stellt sich zur Aufgabe, anzuleiten, auf welche Weise irgendwelche in der Praxis auftretenden technischen Probleme mathematisch soweit gefaßt werden können, daß eine mit üblichen mathematischen Mitteln lösbare Differentialgleichung entsteht. Insbesondere will es dazu anleiten, die dem jeweiligen Problem angepaßten Vereinfachungen in der Wahl des Koordinatensystems, in der Linearisierung usw. zu berücksichtigen. Eine solche Anleitung fehlt tatsächlich häufig in der Praxis. Sie zu schreiben, ist eine sehr schwierige Aufgabe. Sie in einer solchen Allgemeinheit für alle möglichen Probleme der Mechanik, Elektrizität, Wärme, Elastizität und Flüssigkeit abzufassen, noch schwieriger.

Es sei dahingestellt, ob es dem Autor völlig gelungen ist, das Ziel zu erreichen. Man findet manche Ableitungen, die aus den theoretischen Anfängervorlesungen bekannt sind, wie die des Potentials eines Dipols (S. 97). Man findet dazwischen wesentlich komplizierte Fragen wie die der Wärmeabgabe von Flügeln der Gasturbine durch Strahlung, Konvektion und Leitung. Die Aufnahme gewisser Illustrationen, z.B. Abb. 43: „Elektrische Ausführungen von Widerständen", die also dem Praktiker Bekanntes darstellen, sind in ihrer Hinzunahme dem Rezens. unverständlich bzw. erscheinen vollkommen überflüssig. Vielleicht mag das Buch dem an der Technischen Hochschule Arbeitenden manches geben, vielleicht auch bei Lösung der einen oder anderen Aufgabe dem experimentell Arbeitenden nützlich sein.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Leitfaden der Nomographie. Von W. Meyer zur Capellen. IV, 178 Seiten mit 203 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 17,40.

Nomographie hat heute keineswegs nur Bedeutung für rein technische Zwecke, es dient auch in vielen anderen Gebieten als rechnerisches Hilfsmittel. Bei nicht allzu hohen Genauigkeitsansprüchen stellt es eine besonders rasche Rechenmethodik dar, in allen Fällen aber eine Kontrollmethode zur Entdeckung grober Fehler.

Zu den nomographischen Methoden gehört auch der bekannte Rechenschieber in seinen verschiedensten Ausführungsformen. Die Nomographie gestattet jedoch, für jedes spezielle Problem ein besonders schnell und einfach arbeitendes Nomogramm aufzustellen, dessen Genauigkeitsbereich zudem weitgehend den Erfordernissen angepaßt werden kann.

Der Verfasser dieses Buches, u. a. bekannt durch seine Behandlung der „Mathematische Instrumente", hat es hier unternommen, in klarer und einfacher Weise die Grundlagen zur Nomographie darzustellen. Im zweiten Teil wird dann anhand vieler Beispiele unmittelbar praktische Anweisung für die Aufstellung und Anwendung von Nomogrammen gegeben. Eine am Schluß des Buches stehende Tabelle zeigt, welche Funktionstypen im Buch behandelt sind, so daß man sich auf dieser Basis an den gegebenen Beispielen weitgehend Nomogramme für fast alle Zwecke selbst zusammenstellen kann.

Die Darstellung ist klar und knapp, die mathematischen Voraussetzungen sind tunlichst gering gehalten. Es wird insbesondere etwas Funktions- und Kurventheorie sowie einiges aus der analytischen bzw. projektiven Geometrie benötigt.

Man sollte, den großen praktischen Vorteilen einer verbreiteteren Anwendung der Nomographie entsprechend, hoffen, daß dieses Buch in größeren Kreisen Beachtung findet. Nicht nur Bibliotheken technischer Forschungslabors, sondern auch in Instituten der Physik, Chemie, Astronomie, Medizin und angewandter Mathematik, wie der Versicherungsmathematik sollte es nicht fehlen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Nomographie. Von M. W. Pentkowski-Moskau. XV, 268 Seiten mit 149 Abbildungen (Berlin 1954, Akademie-Verlag). Preis: geb. DM 15,—.

Das vorliegende Buch stellt die Übersetzung eines im russischen Staatsverlag für technisch theoretische Literatur der UdSSR 1949 erschienenen Buches dar. In der Einleitung wird ausgiebig auf die außerordentliche Bedeutung der Nomogramme „zur Befreiung der qualifizierten Arbeiter von ermüdender und einförmiger Rechenarbeit" hingewiesen, die so „neue Menschenreserven für die Volkswirtschaft freizumachen, Millionen Rubel zu sparen und Planung und Bau zu beschleunigen" gestattet. „Das konkrete Herangehen an das Nomogramm (sonst für zwangsweise relativ ungenau gehalten Anm. d. Resz.) als eines Rechenhilfsmittels, das die Bedingungen seiner praktischen Bestimmung erfüllen muß, ist nur der sowjetischen Nomographie eigen". So steht es wenigstens im Vorwort! Insbesondere auf Glagolew (1888—1945) und sein Wirken als Organisator des 1932 gegründeten Nomographischen Büros bei Narkomtjaschprom und dem wissenschaftlichen nomographi-

schen Forschungsseminar an der Moskauer staatlichen Lomonossow-Universität [also Spezialinstituten, die übrigens schon länger (seit 1532) bestehen!] wird hingewiesen.

Wenn naturgemäß, anders als in dem Buch von Meyer zur Capellen, vor allem russische Arbeiten zitiert sind, so fehlt insgesamt doch nicht die Erwähnung z. B. französischer und anderer Autoren. (Insgesamt ist allerdings die Zahl der Zitate überhaupt sehr gering).

Auch sonst ist dieses Buch anders als das eben erwähnte v. Meyer angelegt. Es ist eben viel stärker auf die rein praktische Anwendung ausgerichtet, auf die Möglichkeit Nomogramme zu konstruieren und vor allem ihre zweckmäßigste Form bei möglichst hoher Genauigkeit zu erzielen. Den Fehlerabschätzungen ist somit besondere Aufmerksamkeit geschenkt, alles im Hinblick auf praktische Anwendung und Zeitersparnis. Das Buch eignet sich weniger gut als Einführung in die allgemeinen Prinzipien und zur Gewinnung eines Überblicks über die Möglichkeiten, die die Nomographie bietet, als vielmehr als Ergänzung des Buches von Meyer zur Capellen im Hinblick auf Konstruktion und Anwendung.

Die Übersetzung durch M. Peschel auf Veranlassung von Hans Ertel, Berlin, ist sachgemäß durchgeführt.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Wilhelm Ostwald, mein Vater. Von Grete Ostwald-Großbothen i. Sa. 280 Seiten mit 8 Tafeln. (Stuttgart 1953, Berliner Union). Preis: geb. DM 24,—.

Es hat stets seinen eigenen Reiz, über Leben und Schicksal eines großen Wissenschaftlers zu lesen. Wilhelm Ostwald ist eine der großen schöpferischen Persönlichkeiten, deren Wirken auf dem Gebiet der Naturwissenschaften nicht wegzudenken ist. Diese Tatsache bleibt bestehen, wenn vielleicht die weitere Entwicklung die eine oder andere seiner Ansichten nicht ganz bestätigt haben sollte.

Im allgemeinen sind heute Biographien ein wenig in Verruf geraten. Die Zeit nach 1945 hat eine Flut von Biographien — allerdings meist nicht von Wissenschaftlern — gebracht, die alle den peinlichen Zug der Entschuldigung und Rechtfertigung tragen und oft ausreichende Selbstkritik und manchmal Kritik überhaupt vermissen lassen.

Mit allen diesen Schriften hat naturgemäß ein Buch wie das vorliegende, das von Grete Ostwald gegebene Bild der Persönlichkeit und des Wirkens von Wilhelm Ostwald, nichts gemein. Dieses Buch schildert vielmehr in einer sehr persönlichen Art Entwicklung, Glück und Leid, Erfolg und Mißerfolg, Existenz- und Berufssorgen im Leben eines Forschers. Grete Ostwald hat ihrem Vater besonders nahegestanden und nicht zuletzt durch ihr trauriges Geschick — seit langem ist sie durch Lähmung ans Bett gefesselt — sich besonders ausschließlich in die väterliche Gedankenwelt versetzt und ihr gelebt. Das Buch läßt, wenngleich Wilhelm Ostwald die Hauptperson ist, die Entwicklung der ganzen, aus dem Baltikum stammenden Gelehrtenfamilie und das Ostwaldsche Denken insgesamt erkennen. Die Dinge liegen im Rahmen der historischen Entwicklungen, auch auf wissenschaftlichem und künstlerischem Gebiet; interessant sind für den Leser der Kolloid-Zeitschrift darüber hinaus diejenigen Stellen, in denen vom Sohn Wilhelm Ostwalds, von Wo. Ostwald, dem großen Vorkämpfer für die Kolloidwissenschaft überhaupt, und der deutschen Kolloidwissenschaft im besonderen die Rede ist.

Man darf die Verfasserin zu ihrem Werk beglückwünschen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Entelechie. Von A. Mittasch-Heidelberg (Glauben und Wissen, Nr. 10). 60 Seiten. (München 1952, Ernst Reinhard Verlag). Preis: kart. DM 3,20.

Die vom Verlag Ernst Reinhard gebrachte Reihe „Glauben und Wissen" behandelt Probleme, die an den Grenzen zwischen naturwissenschaftlicher und geisteswissenschaftlicher Sphäre liegen. Eines der interessantesten dieser Probleme ist die Frage nach dem Leben, die Frage danach, inwieweit mathematisch-naturwissenschaftliche Forschung allein ausreicht, die Existenz des Lebens zu erklären bzw. inwieweit man für das Wesen des Lebens eventuell Begriffsbildungen hinzunehmen muß, die außerhalb der Sphäre des rein naturwissenschaftlich Faßbaren liegen.

In gewissem Sinne ist dies der alte Streit zwischen Mechanismus und Vitalismus. Auf alle Fälle ist es eine Problematik, die heute mehr als je den Naturwissenschaftler bewegt. So nimmt es nicht Wunder, daß auch A. Mittasch sich Gedanken über diese Problematik macht.

Wenn man jedoch aus diesem Heftchen eine Klärung der Standpunkte erwartet, so findet man sich enttäuscht. Es ist eine ungeheure Vielseitigkeit an zu diesem Problem getanen Äußerungen von naturwissenschaftlicher, philosophischer und auch rein sprachenforscherischer Seite her zusammengetragen. Man hat schließlich im zweiten Teil etwa ab Seite 34 das Gefühl, daß anhand des gesamten gebotenen Materials eine über das rein Naturwissenschaftliche hinausgehende steuernde höhere Wirkung gefolgert wird, die man unter Änderung, aber in Anlehnung an den klassischen und den von Driesch neuangewendeten und auch schon veränderten Begriff „Entelechie", zuweilen ausgelegt als „Lebenskraft", bezeichnet.

Es scheint dem Rezens. fraglich, ob derartige Erörterungen mehr als das Hinzufügen einer weiteren Meinung zu den vielen schon bestehenden und zu den möglichen Philosophien bedeuten könne. Daß unsere von der Mathematik ausgehenden über Axiome und Gesetze das Naturgeschehen aufklärenden Behandlungsmethoden eine Grenze der Anwendungsmöglichkeiten haben, dürfte heute jedem Naturwissenschaftler klar sein. Die Begriffsbildung jenseits dieser Grenze, die Anschauungen und der Glaube hierüber sind Sache des Einzelnen und kaum durch eingehende Erörterungen regelbar, im Gegenteil, prinzipiell nicht zu klären, soweit es die Philosophie nicht vermag. So beginnt jeder Versuch, diese Dinge zu behandeln, als erstes schon an der Definition scharf umrissener Begriffe, wie sie in der Mathematik, Physik etc. möglich sind, zu scheitern.

Immerhin mag in manchen Kreisen auch dieser Versuch einer Auseinandersetzung mit den Problemen gern gelesen werden. Auf jeden Fall stellt das Buch eine umfangreiche Zusammenstellung aller Äußerungen zu den Lebensproblemen dar.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Acta histochemica. Zeitschrift für histologische Topochemie. Herausgegeben von H. Voss und G. E. Voigt-Jena. Band I, Heft 1 (Jena 1954, Verlag Gustav Fischer). Die Zeitschrift erscheint in zwangloser Folge, jährlich wird ein Band zu 8 Heften ausgegeben. Abonnementspreis pro Band: ca. DM 55,—.

Die Herausgeber halten eine derartige neue Zeitschrift für zweckmäßig, um den Kontakt zu benachbarten Disziplinen herzustellen. Ein ähnliches Organ

r Histochemie und Zytochemie besteht schon in SA. Vorliegende Zeitschrift ist das entsprechende utsche Organ.

Chemische und physikalische Verfahren, Origi- l- und Übersichtsarbeiten und in späteren Heften n Referate-Teil sind geplant. Unter den 12 als Mit- rkende bei der Herausgabe Genannten befinden h 11 aus der Bundesrepublik. Jede Arbeit enthält ißer der deutschen eine russische, englische und anzösische Zusammenfassung.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

„Das Leder" — Fachzeitschrift für die Chemie und chnologie der Lederherstellung, Mitteilungsblatt s Vereins für Gerberei-Chemie und -Technik E. V. hriftleitung: Prof. Dr. A. Küntzel und Dipl. em. Delphia Pearce-Repenning — T. H. rmstadt. Eduard Roether Verlag, Darmstadt. Er- heint monatl. Bezugsgebühr vierteljhrl. DM 11,05 nschl. Porto).

Mit Beginn des Jahres 1950 wurde unter der hriftleitung von Herrn Professor Dr. Küntzel, m Direktor des Instituts für Gerberei-Chemie der chnischen Hochschule Darmstadt, eine Fachzeit- hrift „Das Leder" eröffnet. Die Zielsetzung ist, die adition der beiden deutschsprachigen Gerberei- chzeitschriften „Das Collegium" und „Der Gerber", e mit Ende des Krieges ihr Erscheinen einstellen ußten, weiterzuführen. Die Zeitschrift enthält Ori- nalmitteilungen, Berichte und Buchbesprechungen, atente, Tagungsberichte, einen Wirtschaftsteil usw.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Brode, W. R., J. R. Johnson, S. M. McElvain, R. L. Shirner, W. M. Stanley und E. H. Volwiler-New York: **The Roger Adams Symposium.** IX, 140 Seiten mit zahlr. Abbildungen (New York 1955, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. Dollar 3.75.

Meier, G.-Pirna: **Jahrbuch der Texilveredlung, Band 1.** 586 Seiten mit zahlr. Abbildungen (Berlin 1953, Verlag Technik).

Meier, G.-Pirna: **Jahrbuch der Textilveredlung, Band 2.** 944 Seiten mit 290 Abbildungen und 41 Tafeln (Berlin 1954, Verlag Technik). Preis: geb. DM 34,—.

Silicium — Schwefel — Phosphate. Referate und Diskussionen des Colloquiums der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie in Münster i. W. vom 2.—6. 9. 1954, XII, 292 Seiten mit 138 Abbildungen (Weinheim 1955, Verlag Chemie GmbH.). Preis: Kart. DM 24,—.

Truttwin, H.-Stockholm: **Die chemische Fabrik.** Aufbau, Betrieb, Führung. VII, 220 Seiten mit 200 Abbildungen. (Stuttgart 1955, Ferdinand Enke Verlag). Preis: geb. DM 32,—.

Referate

1. Geschichtliches und Biographisches

Stein, G.-Frankfurt/Main, **Johann Kunkel im ienste des Großen Kurfürsten, die Glanzzeit seines astechnologischen Wirkens.** (Glastechnische Ber. , 121, 1955). ($3^3/_4$ S.)

Der Aufsatz, inspiriert durch die Wahl Berlins als tgungsort der Deutschen Glastechnischen Gesell- haft, enthält außer historischen Angaben über das eben Kunkels und seines Wirkens auch solche er die Entwicklung des Rubinglases und des Cas- usschen Goldpurpurs. Kunkel war der erste Glas- acher, der größere Mengen Rubinglas fabrikmäßig d in einheitlicher Färbung herstellen konnte. Die hwierigkeiten lagen weniger in der Rezeptur, als elmehr in der technologischen Behandlung des asflusses, wobei ihm die Kenntnis des Cassius- hen Goldpurpurs bzw. seine vermutliche persön- he Bekanntschaft mit dem Hamburger Arzt Cas- us zustatten kam. In seiner „Ars vitraria experi- entalis" macht Kunkel bereits 1679 die ersten gaben über die Entwicklung des Rubinglases, des- n Herstellung vor allem in der Glashütte auf der aueninsel bei Potsdam betrieben wurde.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Peters, L.-Leeds, **A Note on Nonlinear Viscoasticity** (Eine Bemerkung über nichtlineare Viskoastizität). (Text. Res. J. **25,** 262, 1955). ($3^3/_4$ S.)

Das Anliegen des Verfassers besteht darin, zu igen, daß das viskoelastische Verhalten von festen offen mittels eines Modells dargestellt werden nn, das anstelle von Federn valenzmäßige Bin- ngen zwischen den Atomen bzw. Molekülen ent- hält, jedoch nimmt Verfasser im Gegensatz zu Tobolsky sowie Eyring und Mitarbeitern (J. Textile Research **17,** 465, 1947) an, daß die Aktivierungsenergie für das Zerbrechen einer chemischen Bindung nach einem Exponential-Ansatz von der Entfernung der Atome abhängig ist (in Anlehnung an die Morsesche Gleichung für die innere Bindungsenergie), der in erster Näherung eine quadratische Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Dehnung ergibt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Physikalische Chemie

Reik, H. G.-Karlsruhe, **Kritisches zum Zusammenhang zwischen Viskosität und Dampfdruck in binären Mischungen. I.** (Z. Elektrochem. **59,** 35, 1955). ($10^1/_2$ S.)

In der vorliegenden Arbeit wird der Zusammenhang zwischen Viskosität und Dampfdruck in binären Systemen unter theoretischen Gesichtspunkten kritisch behandelt. Eine angegebene Formel gestattet die Berechnung isothermer Viskositätsdiagramme aus isothermen Dampfdruckdiagrammen und umgekehrt. Diese Gleichung gibt der qualitativen Faustschen Regel eine quantitative Fassung. Sie behauptet nämlich, daß einer ganz bestimmten Krümmung der Dampfdruckkurve wieder eine ganz bestimmte Krümmung der Viskositätskurve entspricht. Ferner wird gezeigt, daß die Aktivitätskoeffizienten nicht nur als Funktion des Molenbruches, sondern auch als Temperaturfunktion bestimmt werden können, wenn man Viskositätsmessungen in binären Systemen bei mehreren Temperaturen vornimmt. 13 binäre Systeme sind aufgeführt, an denen die Richtigkeit der abgeleiteten Formeln geprüft wurde. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Baldwin, R. L. und A. G. Ogsten, **The Diffusion and Sedimentation Coefficients of a Liquid Two-Component System in Terms of Macroscopic Properties of the System** (Die Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten eines flüssigen 2-Komponenten-Systems, abgeleitet aus den Eigenschaften des makroskopischen Systems). (Trans. Far. Soc. **50,** 749, 1954).

Es wird auf „quasithermodynamischem" Wege ein allgemeiner Zusammenhang abgeleitet, der den Sedimentationskoeffizienten einer binären Lösung mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft. Dieser Zusammenhang geht für den Fall einer ideal verdünnten Lösung in die bekannte Svedbergsche Beziehung über.

R. Haase (Aachen)

van Ruyven, B. H., **Investigation into the Type of Particles Occurring in Concentrated Solutions of 2–1 Electrolytes, in Connection with the Hydration of Ions** (Untersuchung über die Art der Partikel, die im Zusammenhang mit der Ionenhydratation in konzentrierten Lösungen von 2–1 Elektrolyten auftreten). (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73,** 465, 1954).

Die Solvatation einer Anzahl von ein- und zweiwertigen Ionen wird auf Grund der Abweichung vom Raoultschen Gesetz für die Dampfdruckerniedrigung in wäßrigen Elektrolytlösungen unter Anwendung des (klassischen) Massenwirkungsgesetzes berechnet. Es werden Messedaten von Tammann und Kohlrausch benutzt.

R. Haase (Aachen)

Reik, H. G. und F. Gebert, **Zur Thermodynamik verdünnter makromolekularer Lösungen.** (I. Z. Elektrochem. **58,** 458, 1954).

Eine Methode zur Ermittlung der thermodynamischen Funktionen für Lösungsmittel und gelösten Stoff bei vedünnten binären makromolekularen Lösungen wird abgewickelt.

R. Haase (Aachen)

e) Mineralogie und Kristallographie

Seifert, H.-Münster i. W., **Das Problem der Kristalltracht und seine technische Bedeutung.** (Chem. Ing. Techn. **27,** 135, 1955).

Eingangs werden die wissenschaftlichen Grundlagen der Problemstellung (Anisotropie des Kristallwachstums, Tracht und Habitus Aggregatwachstum) kurz besprochen, Milieuänderungen als Ursache von Trachtverschiedenheiten diskutiert. Nach bisheriger Erfahrung erscheinen Lösungsgenossen als verbreiteste Ursache. Die vom Verf. schon entwickelte Theorie des Kausalzusammenhangs auf der feinstrukturellen Grundlage selektiv gelenkter, adsorptiver Grenzflächenprozesse wird anschließend behandelt. — In ihrem Sinne sind industrielle Kristalltrachtbeeinflussungen verbreiteter als gemeinhin angenommen. Eine Reihe von Beispielen wird erläutert, so die Einkristallzüchtung piezoelektrischer Kristallarten, Salmiak, besonders eingehend die Ammonsulfatfabrikation in den Sättigern der Kokereien und der Stickstoffindustrie. Fragen der Keimbildung, des Problems der Gleichkörnigkeit großtechnischer Kristallisate, der Zuckerkristallisation, der Reinigung durch Kristallisation, der Lagerung und des „Backens" von Kristallmassen, die Kristallbildung im Dampfraum werden dabei, stets im Zusammenhang mit der Grundfrage der Tracht, mit erörtert.

H. Seifert (Münster i. W.)

f) Biologie und Medizin

Reznik, H.-Heidelberg, **Über das Anthocyan des Herbstlaubes.** (Naturwiss. **42,** 180, 1955). (1/2 S.)

Bei vielen Pflanzenfamilien wird papierchromatographisch ein Quercetinderivat, oft mit Anheftung des Zuckers in der 3-Stellung, nachgewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Heilbrunn, L. V. und W. L. Wilson-Philadelphia (Pa.) und Woods Hole (Mass.), **Die Einleitung der Zellteilung am Chaetopterus-Ei.** (Protoplasma **44,** 377, 1955). (7 1/2 S.)

Alle die Zellteilung anregenden Versuchseingriffe, wie hypertonische Salz-, isotonische KCl-Lösungen, Abkühlen, Erwärmen, Säuren, Alkalien, Äther und UV-Strahlung, rufen zugleich Viskositätszunahme im Plasmainnern hervor.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Papée, D.-Paris, **Contribution à la connaissance d'adsorbants minéraux. Évolution de la structure et de la texture de variétés d'alumine et de silice** (Beitrag zur Kenntnis mineralischer Adsorbentien. Entwicklung der Struktur und Textur verschiedener Aluminiumoxyd- und Kieselsäurearten). (Bull. Soc. Chim. France, **14,** 1955). (21 1/2 S.)

Vier verschiedene Präparate werden hinsichtlich Feinstruktur und Textur (Kornstruktur) untersucht: **I.** Boehmit-Gel, dargestellt aus Aluminiumnitrat durch Fällung in wäßriger Lösung mit Ammoniak bei p_H 7,5, **II,** Bayerit, dargestellt durch Einleiten von CO_2 in Aluminatlösung, **III,** SiO_2-Gel, dargestellt durch Ansäuern (bis p_H 4) einer Silikatlösung mit Schwefelsäure bei Temperaturen unter 20° C, **IV,** SiO_2-Niederschlag, gefällt durch Einlaufenlassen einer Silikatlösung in Schwefelsäure bei 25° C.

Die Untersuchungen umfassen 1. Thermische Behandlungen mit Kontrolle der Veränderungen durch Röntgendiagramme, Elektronenbeugungsaufnahmen, Gewichtskontrolle und Bestimmung der Adsorption von Methylenblau und Alizaringrün G aus Lösungen, 2. Messung der Adsorption von Stickstoff im Temperaturbereich von —21 bis +25° C und bei Drucken bis 400 Torr, Bestimmung der Adsorptionswärmen, 3. Messung der Adsorption von Dämpfen, Auswertung der Messungen nach der BET-Methode und Bestimmung der Porosität, 4. Messung der Adsorption von Dämpfen aus einem Gasstrom.

Zu den einzelnen Untersuchungsmethoden werden kurze theoretische Abrisse gegeben, ihre Anwendungsmöglichkeiten werden diskutiert. Ergebnisse: Präparat **I** ist ein ausgesprochenes Gel, die thermische Entwässerung verläuft nahezu kontinuierlich, die Oberfläche ist von Anfang an groß und wird durch die Wärmebehandlung nur um etwa 50% vergrößert. Die Adsorptionsisotherme ist vom Typ IV (nach Brunauer). **II:** Von Anfang an besser kristallisiert, Oberfläche wird bei Wärmebehandlung erheblich vergrößert, wenn die Bayerit-Struktur verschwindet, Adsorptionsisotherme Typ II. **III:** Gel, widerstandsfähige Struktur durch Polykondensation, Adsorptionsisotherme Typ IV, nahezu homogene Porenverteilung. Bei 800° C Kristallisation, starke Abnahme der Oberflächengröße, Zusammensetzung dabei etwa $SiO_2 \cdot 0.15\ H_2O$. **IV** besteht aus Einzelpartikeln, Porenverteilung heterogen, empfindlich gegenüber äußerem Druck, Adsorptionsisotherme

icht eindeutig einzuordnen, starke Adsorption erst
i relativ hohen Drucken. (60 Literaturhinweise)
W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

König, H., H. J. Löffler und F. Lappe-armstadt, **Über den Einfluß der Glasunterlage auf ie Eigenschaften dünner Schichten.** (Glastechn. er. **28,** 131, 1955). (6 S.)

Verschieden behandelte Glasoberflächen der gleichen Glasart ergeben ganz verschiedene Aufwachsrpen aufgedampfter dünnster Schichten. Als Urache wird die hydrolytische Beeinflussung der Glasberfläche angesehen, die zu SiO_2-Hydraten verschienen H_2O-Gehaltes führt. Durch Entwickeln im Cd- der Zn-Dampf lassen sich die SiO_2-Hydratschichten chtbar machen derart, daß der Dampfdruck des nbibierten Wassers in den Hohlräumen der Glasberfläche durch Verkürzung der mittleren Weglänge es Cd eine intensivere Keimbildung bewirkt, was iederum zur Cd-Kondensation führt. Der Nachweis, daß es die SiO_2-Hydratschichten sind, die die ondensation bewirken, wird durch Kondensation on SiO-Dampf auf Glas geführt, das sich hydrolysch zu SiO_2 oxydiert und damit die Cd-Kondenation sehr stark fördert. — In O_2 und in H_2 durch athodenzerstäubung auf verschiedene Glassorten ntstandene Schichten lassen mittels Durchlässigkeitsmessungen und Messung der elektrischen Leitähigkeit Schlüsse auf die Eigenschaften der Glasberflächen zu.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Defay, R., **Calcul de la Tension superficielle en ehors de l'Equilibre** (Berechnung der Oberflächenpannung außerhalb des Gleichgewichts). (J. Chim. hys. **51,** 299, 1954).

Es wird eine Methode angegeben für die Berechung der (dynamischen) Oberflächenspannung einer ösung gegebener Zusammensetzung, die an eine renzschicht gegebener Zusammensetzung angrenzt, obei die Grenzschicht nicht im Gleichgewicht mit er Lösung zu sein braucht. Der Fall der regulären ösung sowie der athermischen und nicht athermischen makromolekularen Lösung wird mit Hilfe er statistischen Mechanik durchgerechnet.

R. Haase (Aachen)

Fordham, S., **Surface Tension in Systems not n Equilibrium** (Oberflächenspannung nicht im leichgewicht befindlicher Systeme). (Trans. Far. oc. **50,** 593, 1954).

Eine allgemeine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung einer Lösung und der Konzentrationsverteilung und der Adsorption während der iffusion zu einer neugebildeten Oberfläche wird für en Fall abgeleitet, daß Energieschwellen nicht auftreten. Ein Spezialfall wird näherungsweise durchgerechnet und diskutiert.

R. Haase (Aachen)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Doucet, Y. u. G. Watelle-Paris, **La Floculation des Colloides par des Mélanges d'Electrolytes. nterprétation de l' „antagonisme ionique"** (Die usflockung von Kolloiden durch Elektrolytmischungen. Interpretierung des „Ionen-Antagonismus". (J. him. Phys. **52,** 65, 1955). (12 S.)

Sind c_1 und c_2 (in Mol pro Liter) die Flockungsschwellenwerte zweier Elektrolyten für ein bestimmtes Sol, dann sollen c_1' und c_2' ihre Konzentrationen innerhalb einer Mischung sein, die unter identischen Bedingungen die Flockung des Soles hervorruft. Die Erfahrung zeigt, daß dann die Beziehung:

$$\frac{c_1'}{c_1} + \frac{c_2'}{c_2} = 1$$

nur genügt, wenn die Fällungsionen gleiche Wertigkeit besitzen. Sonst tritt das Phänomen auf, das man „Ionen-Antagonismus" nennt. Die verschiedenen Erklärungsversuche hierfür lassen sich nur schwierig verallgemeinern. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß im Falle der Betrachtung der Aktivitäten an Stelle der Konzentrationen der Flockungsionen immer die Beziehung gilt:

$$\frac{a_1'}{a_1} + \frac{a_2'}{a_2} = 1.$$

Den experimentellen Beweis lieferte die Untersuchung der Wirkung verschiedener Elektrolytmischungen auf Arsensulfidsole.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Malik, W. U. und A. K. Bhattacharya-Aligarh, **Studies on the Physical Behaviour of Metallic Ferro- and Ferricyanide Sols in Presence of Electrolytes. Part III. Changes in the Potential of Copper Ferrocyanide by Gradual Addition of Electrolytes** (Untersuchung des physikalischen Verhaltens von metallischen Ferro- und Ferricyanidsolen bei Gegenwart von Elektrolyten. Teil III. Änderungen des Potentiales von Kupfer-ferrocyanid durch schrittweise Zugabe von Elektrolyten). (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 822, 1954). (4½ S.)

Entsprechend der Methode von Burton wurden die Änderungen des ζ-Potentiales von Kupferferrocyanid-Solen bei Gegenwart von Elektrolyten durch Messung der kataphoretischen Geschwindigkeit untersucht. Dabei wurde beobachtet, daß ein Potentialabfall bei Zugabe von Elektrolyten zu Kupferferrocyanid auftritt und geringere Konzentrationen von höherwertigen Fällungsionen den gleichen Effekt auslösen. Man nimmt an, daß dieser Effekt durch die Verringerung der Dicke der Doppelschicht bei Elektrolytzugabe verursacht wird. Das abnormale Verhalten von Th^{4+} unterstützt die Anschauung, daß Aggregation der Teilchen die ζ-Potentialabhängigkeit von der Art der einwirkenden negativen Ionen verstärkt. Daran können Oberflächenreaktionen in der Doppelschicht die Schuld tragen. Die Zunahme der H^+-Ionenkonzentration bei Abnahme des ζ-Potentiales wird nach der bereits bekannten Theorie durch den Austausch der Gegenionen durch den fällenden Elektrolyten erklärt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Sherman, P.-London, **Studies in Water-in-Oil Emulsions. IV. The Influence of the Emulsifying Agent on the Viscosity of Water-in-Oil Emulsions of High Water Content** (Untersuchungen an Wasser-in-Öl-Emulsionen. IV. Der Einfluß des Emulgators auf die Viskosität von Wasser-in-Öl-Emulsionen mit hohem Wassergehalt). (J. Colloid Sci. **10,** 63, 1955). (8 S.)

Eine Reihe von Emulsionen von glycerinhaltigem Wasser in Mineralöl, in dem je ein nichtionogener Emulgator gelöst war, mit hoher, stets gleicher Konzentration der dispersen Phase wurde unter Verwendung von zehn verschiedenen Emulgatoren her-

gestellt. Es zeigen sich charakteristische Unterschiede in der Viskosität und Stabilität. Die Unterschiede werden auf den Zustand und die rheologischen Eigenschaften des Grenzflächenfilmes, außerdem auf die Änderung der Größe der Emulsionströpfchen durch Fällung des Emulgators an der Grenzfläche zurückgeführt.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

Troesch, H. A. **Die Zerstäubung von Flüssigkeiten.** (Chem.-Ing.-Techn. **26,** 311, 1954).

Ähnlichkeitsbetrachtungen über Tröpfchengrößen und statistische Methoden führen zu einer Theorie der Tropfenkennlinie bei gewissen Zerstäubertypen.

R. Haase (Aachen)

e) Gele

Sen, K. C. und B. N. Ghosh-Calcutta, **Studies on the Gelation of Silicic Acid Sols. Part. I. Effect of Hydrogen Ion Concentration on the Time of Gelation** (Untersuchung der Gelbildung bei Kieselsäure-Solen. Teil I. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Zeit der Gelbildung). (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 803, 1954). (5 S.)

Kieselsäuresole wurden aus Natriumsilikat hergestellt, das verschiedenen Mineral- und organischen Säuren bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen zugesetzt wurde. In den einzelnen Fällen wurde dann die Gelbildung untersucht. Es zeigte sich, daß jeweils einem bestimmten p_H-Wert eine maximale Gelierungszeit entspricht. Dieser p_H-Wert ist bei den einzelnen Säuresystemen verschieden, aber in jedem Falle unabhängig von der SiO_2-Konzentration des Soles und auch von der Konzentration der freien Säure im Sol. Der dem Zeitmaximum entsprechende p_H-Wert ist im allgemeinen umso größer, je schwächer die Säure ist. Es wird eine empirische Gleichung vorgeschlagen, um die zeitliche Abhängigkeit der Gelbildung vom p_H auszudrücken, wenn Temperatur und SiO_2-Konzentration konstant gehalten werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sen, K. C. und B. N. Ghosh-Calcutta, **Studies on the Gelation of Silicic Acid Sols. Part II. Effect of Temperature and Silica Concentration on the Time of Gelation** (Untersuchung der Gelbildung bei Kieselsäuresolen. Teil II. Einfluß von Temperatur und SiO_2-Konzentration auf die Zeit der Gelbildung). (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 808, 1954). (4½ S.)

Es wurden die Einflüsse von Temperatur und SiO_2-Konzentration auf die Zeit der Gelbildung diskutiert. Unter der Voraussetzung, daß letztere bei Kieselsäuresolen umgekehrt proportional der Geschwindigkeitskonstanten des Gelbildungsprozesses ist, wurde die Arrheniussche Gleichung zur Ermittelung der Aktivierungsenergie E angewandt. Dabei zeigte es sich, daß für die aus Salzsäure hergestellten Sole E im niedrigeren p_H-Bereich etwas geringer ist, was sich wohl aus der merklichen p_H-Abnahme für die maximale Zeit der Gelbildung bei höheren Temperaturen erklärt. Für die Sole jedes speziellen Säuresystems, das die gleiche Elektrolytkonzentration enthielt, ist die Zeit der Gelbildung bei ausgewählter Temperatur und entsprechendem p_H-Wert umgekehrt proportional dem Quadrate der SiO_2-Konzentration des Soles. Eine empirische Gleichung wird vorgeschlagen, um die Abhängigkeit der Gelbildungszeit von p_H und SiO_2-Konzentration für verschiedene saure Systeme auszudrücken.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Laskowski, jr., M. und H. A. Scheraga-Ithaca, **Thermodynamic Considerations of Protein Reactions. I. Modified Reactivity of Polar Groups** (Thermodynamische Betrachtungen von Proteinreaktionen. I. Modifizierte Reaktivität polarer Gruppen). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 6305, 1955). (14 S.)

Die Thermodynamik der Proteinreaktionen wird an einem Modell betrachtet, das intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den polaren Gruppen der Aminosäurenreste des Proteins voraussetzt. Unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Wasserstoffbrücken wird die Reaktivität solcher polarer Gruppen quantitativ untersucht, desgleichen werden die Ausdrücke für Entropie und Enthalpie der Bildung einer Wasserstoffbindung innerhalb eines Proteinmoleküles abgeleitet. Ferner wird gezeigt, daß die Ionisationskonstanten durch die Anwesenheit von Wasserstoffbrücken in einem Ausmaß zu- oder abnehmen können, das nicht auf gewöhnliche elektrostatische Kräfte zurückgeführt werden kann. So ist es möglich, die unnormale Verbreiterung oder Aufgliederung in Stufen zu erklären, wie sie manche Titrationskurven zeigen, ohne daß so unklare Annahmen eingeführt werden, wie Maskierung der reaktiven Gruppen oder Abwickelung des Proteinmoleküls. So lassen sich abgeschwächte oder verstärkte Reaktivität thermodynamischen Effekten zuordnen, die durch die Gegenwart von Wasserstoffbindungen bedingt sind. Die Betrachtungen wurden auch auf das Problem der Bindung kleiner Moleküle oder Ionen an Proteinen ausgedehnt, wobei sich diese Theorie leistungsfähiger erweist als die Zuordnung der Erscheinungen zu statistischen und elektrostatischen Effekten. Mit diesem Modelle ist es auch möglich, die abnormale Abhängigkeit der Bindungskonstanten vom Anteil des ungebundenen Materials wie auch die Erscheinung der „alles oder nichts"-Bindung erfolgreich zu erklären, ohne eine Entfaltung des Proteinmoleküles anzunehmen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gutfreund, H-Cambridge, **The Characterization of the Catalytic Site of Trypsin** (Die Charakterisierung des katalytischen Anteiles beim Trypsin). (Trans. Far. Soc. **51,** 441, 1955). (5 S.)

Ein Diagramm gibt die p_H-Abhängigkeit der katalytischen Aktivität des Trypsins wieder für den Fall, daß die Ionisation einer Gruppe $pK = 6{,}25$ bei 25° beträgt. Dieser pK-Wert und der Temperatureinfluß darauf führen zusamen mit früheren Beobachtungen zur Schlußfolgerung, daß für die Katalyse eine ungeladene Imidazolgruppe des Histidins notwendig ist.

Die Aktivierungsenergie der durch Trypsin katalysierten Hydrolyse von Benzoyl-L-Argininäthylester wurde zu 11,000 cal/Mol aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet. Dieser Wert entspricht etwa denjenigen, wie sie bei den Hydrolysen vieler Ester durch OH^--Ionen-Katalyse festgestellt wurden, wenn er auch weit niedriger liegt als die H^+-Ionen-Katalyse dieser Reaktioen ergibt. Diese Ergebnisse werden herangezogen zur Diskussion des Reaktionsmechanismus der durch

Trypsin katalysierten Esterhydrolyse und der Möglichkeit zur Abtrennung des katalytisch wirksamen Anteiles des Proteins.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Larson, D. L. und J. McLaughlin, jr.-Washington, **Infrared Spectroscopy of Human Hemoglobin. II. The Rate of Exchange of Hydrogen by Deuterium in Solution** (Infrarot-Spektroskopie von menschlichem Hämoglobin. II. Die Geschwindigkeit des Austausches von Wasserstoff durch Deuterium in Lösung). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 1359, 1955). (2 S.)

Kinetische Untersuchungen befaßten sich mit dem Einbau von Deuterium in das Molekül des normalen Carboxyhämoglobins eines normalen Erwachsenen. Dazu wurde Hämoglobin in Lösungen aus schwerem Wasser über ein weites pD-Intervall beobachtet, wobei mit fortschreitender Zeit Intensitätsänderungen an den Stellen der Maxima bei 6.35, 6.45 und 6.9 μ festgestellt wurden. Die Bande bei 6.35 μ steht in Zusammenhang mit ionisierten Carboxylgruppen. In saurer Lösung verschwindet sie ganz, während sie im alkalischen Gebiet intensiv ist. In fast neutralen Lösungen war sie anfangs durch das Maximum bei 6.45 μ überdeckt; bei der Bandenverschiebung von 6.45 nach 6.9 μ tauchte bei 6.35 μ dann eine deutliche Spitze auf. Die 6.45 μ-Bande gehört zur Peptidbindung. In stark alkalischer Lösung war sie nicht zu beobachten, in stark saurer dagegen nach 6.55 μ verschoben. Die 6.45 μ-Bande wiederum zeigte sich in nahezu neutralen Lösungen scharf und intensiv, erfuhr dann aber schnell Verschiebung nach 6.9 μ. Nach 20 Minuten war bei 6.45 μ keine Spitze mehr festzustellen. Die 6.9 μ-Bande gehört ebenfalls zur Peptidbindung, ihr Auftreten ist jedoch vom Einbau des Deuteriums abhängig. Ihre Intensität war in saurer Lösung größer als in alkalischer. Der Anstieg der Intensität dieser Bande ist mit der Verschiebung von 6.45 μ verknüpft und erwies sich weniger stark ausgeprägt in saurer und alkalischer als in neutraler Lösung. Nach 20 Minuten kam er zum Stillstand.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Larson, D. L. und J. McLaughlin, jr.-Washington, **Infrared Spectroscopy of Human Hemoglobins. I. The Effects of Varying p_H and p_D on the Spectra Obtained in the Solid and Liquid Phase** (Infrarot-Spektroskopie menschlicher Hämoglobine. Die Einflüsse von veränderlichen p_H- und pD-Werten auf die in fester und flüssiger Phase gewonnenen Spektren). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 1355, 1955). (3¾ S.)

Infrarot-Absorptions-Spektren von normalem menschlichen Hämoglobin wurden im Trockenzustand und in flüssiger Phase aufgenommen. Dabei wurden im Intervalle zwischen 3.1 und 9.1 μ 16 Banden untersucht und hinsichtlich ihres Verlaufes unter sauren, neutralen oder alkalischen Bedingungen verglichen. In flüssiger Phase (bei D_2O als Lösungsmittel) zeigten die Intensitätsmaxima bei 3.1, 3.4, 4.7, 6.15, 6.9 und 7.65 μ keine Änderung; diejenigen bei 5.8 und 6.5 μ stiegen bei saurem pD, die bei 6.35 und 7.15 μ dagegen bei alkalischem pD. Im Infrarotspektrum des menschlichen Hämoglobins aus getrockneten Filmen, die aus wäßrigen Lösungen abgenommen waren, zeigten die Spitzen bei 3.3, 5.8 und 8.1 μ einen Intensitätsanstieg bei saurem p_H; diejenigen bei 7.2 und 9.1 μ wiesen Zunahme im alkalischen Gebiet auf. Im Infrarotspektrum getrockneter Filme von menschlichem Hämoglobin, die D_2O-Lösungen entnommen waren, zeigten die Maxima bei 3.1, 6.15, 7.65 und 8.6 μ keine Veränderung, die bei 3.4, 4.15, 5.8, 6.9 und 8.1 μ jedoch bei sauren pD-Werten stärkere Intensität, die bei 6.5, 7.2 und 9.1 μ dagegen im alkalischen Gebiet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maier, V. P., A. L. Tappel und D. H. Volman-New Orleans, **Reversible Inactivation of Enzymes at Low Temperatures. Studies of Temperature Dependence of Phosphatase- and Peroxydase-catalyzed Reactions** (Reversible Inaktivierung von Enzymen bei niedrigen Temperaturen. Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Phosphatase- und Peroxydase-katalysierten Reaktionen). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 1278, 1955). (3¾ S.)

Die in flüssiger Phase untersuchten Enzymreaktionen zeigten merkliche Abweichungen von der Arrheniusschen Gleichung bei Temperaturen unter 0° C. Die Forderung eines reversiblen Gleichgewichtes zwischen aktiven und inaktiven Enzymen spricht genügend für Nicht-Linearität der Arrhenius-Diagramme. Die Inaktivierung des Enzymes bei niedrigen Temperaturen wird auf einen Anstieg der intramolekularen Wasserstoffbindungen zurückgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

White, W. F., J. Shields und K. C. Robbins-Chicago, **C-Terminal Sequence of Crystalline Bovine and Human Serum Albumins: Relationship of C-Terminus to Antigenic Determinants of Bovine Serum Albumin** (C-Endgruppenfolge in kristallisierten Rinder- und menschlichen Serumalbuminen: Beziehungen der C-Endgruppe zu Antigen-Determinanten im Rinderserumalbumin). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 1267, 1955). (3 S.)

Eine Untersuchung der Geschwindigkeit der Abspaltung von Aminosäuren aus krist. Rinder- und menschlichen Serumalbuminen zeigte, daß die beiden Proteine verschiedene C-Endgruppenfolgen besitzen. Innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten analytischen Methode zeigten die immunochemischen Untersuchungen an mit Carboxypeptidase behandeltem Rinderserumalbumin und für natives Serumalbumin spezifischem Antikörper nicht, daß die Strukturveränderungen am C-Ende die Reaktion zwischen Antigen und Antikörper beim quantitativen Precipitintest auslösen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ghosh, J. C. und B. P. Gyani-Patna, **Temperature Variation of Particle Weight and Size in Isoelectric Gelatin Sols** (Temperatureinfluß auf Teilchengewicht und -größe in isoelektrischen Gelatine-Solen). (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 946, 1954). (5 S.)

Der Diffusionskoeffizient 1%iger Gelatine-Sole wurde bei verschiedenen Temperaturen am isoelektrischen Punkt (p_H = 4.7) bestimmt. Daraus wurden die Änderungen des Teilchenradius bei Voraussetzung der Kugelgestalt hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit berechnet. Die Ergebnisse zeigen, daß die Abnahme des Molekulargewichtes eher auf Dessaggregation als auf Dehydration zurückzuführen ist. Hierauf deutet die Beobachtung, daß D selbst bei langer Aufbewahrung reproduzierbar blieb, wenn p_H und Temperatur konstant gehalten wurden. So scheint Hydrolyse bei Raumtemperatur und starke Polydispersität des Soles unwahrscheinlich. Ferner wurde beobachtet, daß bei Abnahme des Teilchenradius die Teilchenmasse im kubischen Verhältnis dazu abnimmt. Eine Verringerung der Konzentra

tion wirkt sich in gleicher Weise wie Temperaturanstieg aus.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratky, O.-Graz, **Zur physikalischen Chemie der makromolekularen Stoffe. Größe und Gestalt der Makromoleküle in Lösung nach optischen Methoden.** (Naturwiss. **42,** 237, 1955). (8 S.)

Für die beiden Reihen der korpuskularen und fadenförmigen Makromoleküle wird über ihre Untersuchung in gestreuten Licht- und Röntgenstrahlen berichtet. Welche Wege bei der Messung einzuschlagen sind, je nachdem die Wellenlänge sehr viel größer, von ähnlicher Größe oder sehr viel kleiner als die größte Teilchendimension ist, wird dargelegt, wobei auch Einflüsse des Hauptmaximums oder der Nebenmaxima berücksichtigt werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Staudinger, H.-Freiburg/Br., **Über die Grundlagen der makromolekularen Chemie.** (Naturwiss. **42,** 221, 1955). (9½ S.)

Die makromolekulare Chemie wird als Arbeitsgebiet mit eignen Besonderheiten und Methoden charakterisiert durch Unterschiede gegenüber der niedermolekularen Chemie. Bemerkenswert ist eine neue Einteilung der dispersen Systeme nach der Atomzahl und der kolloiden Lösungen nach ihrem Verhalten gegen das Dispersionsmittel, der elektrischen Beladung und der Viskosität, wie die Übersichten über verschieden geformte Polysaccharide und Proteine und der Vergleich mit andern Stoffgruppen. Behandelt werden auch die Unbeständigkeit kolloider Lösungen solcher Makromolekularen und ihre Gestalt und Bedeutung in der Biologie.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Signer, R.-Bern, **Die Chemie natürlicher Makromoleküle.** (Naturwiss. **42,** 265, 1955). (5½ S.)

In der belebten Natur vorkommende Makromolekulare, die Art der Ermittlung ihrer Konstitution und mögliche Beziehungen zur physiologischen Funktion werden besonders von Kohlenwasserstoffen und Kohlenhydraten, wie von Nucleinsäuren untersucht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fujita, H. und R. Homma-Maizuru, Japan. **Viscosity Behaviour of Sodium Carboxy Methyl Cellulose in Water at High Dilutions** (Viskositätsverhalten von Natrium-Carboxy-Methyl-Zellulose bei hohen Verdünnungen). (J. Coll. Sci. **9,** 591, 1954). (10½ S.)

Von 4 Natrium-Carboxy-Methyl-Zellulosen (P. G. 180—1050) wurde $\eta sp/c$ als Funktion der Konzentration (c = 3—10^{-4} g/100 ccm — 0,15 g/100 ccm) in Wasser gemessen. Die Temperatur betrug 25 ± 0.001° C, die Durchlaufzeit etwa 300 ± 0.1 sec. Bei hohem P. G. (= 1050) steigt $\eta sp/c$ von 115 steil auf 230 bei 0,01/100 ccm an, um dann horizontal zu verlaufen. Bei niedrigen P. G. (= 180) liegt der Anfangswert bei 21, erreicht bei $5 \cdot 10^{-3}$ g/100 ccm ein Maximum von 26 und fällt dann stetig bis auf 10 bei 0.15 g/100 ccm ab. Die anfängliche Zunahme von $\eta sp/c$ mit sinkender Konzentration wird auf Grund der Gestaltsänderung erklärt, das spätere Absinken durch nunmehr wirksam werdende zwischenmolekulare elektrische Wechselwirkungen. Die Überlagerung beider Wirkungen erzeugt das Maximum.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Allen, P. W., F. M. Merrett und J. Scanlan-Welwyn Garden City, **The Interaction of Polymerising Systems with Rubber and its Homologues** (Die Wechselwirkung polymerisierender Systeme mit Kautschuk und seinen Homologen). (Trans. Far. Soc. **51,** 95, 1955). (11 S.)

Es wird dilatometrisch die Reaktionsgeschwindigkeit und das Molekulargewicht bei bis 10% Polymerisation von Vinylacetat (I) und Methylmethaccylat (II) in Gegenwart von Dihydromyrcen gemessen. Die Reaktion von II verläuft normal (im Gegensatz zu früheren Messungen), von I stark verzögert, auch wenn man statt Dihydromyrcen Isopropylbenzol zusetzt. Die Reaktionskinetik bleibt ebenfalls gleich, benutzt man als Initiator Azoisobutyronitril statt Benzoylperoxyd. Bei der Reaktion des I tritt ein „degrative transfer" auf, bei dem Übertragungsradikale aus der Reaktion ausscheiden. Diesen Anteil kann man aus der Reaktionsordnung und der Initiatorkonzentration berechnen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Aitken, A. und R. M. Barrer-Old Aberdeen, **Transport and Solubility of Isomeric Paraffins in Rubber** (Transport und Löslichkeit isomerer Paraffine im Kautschuk). (Trans. Par. Soc. **51,** 116, 1955). (14 S.)

Die Löslichkeit ist von der Vernetzung des Kautschuks kaum abhängig, sie nimmt mit steigender Vernetzung nur wenig ab, sehr von Einfluß ist jedoch die Natur des Paraffins. Die Löslichkeit verringert sich in der Reihe: n C_4 — iso C_4 — n C_5 — iso C_5 — neo C_5. Die Diffusionskonstante D jedoch in der etwas anderen Folge: n C_4 — n C_5 — iso C_4 — iso C_5 — neo C_5. Die verzweigenden CH_3-Gruppen sind demnach stärker wirksam, als die kettenverlängernden. Mit zunehmender Vernetzung wird D umgekehrt proportional der Maschenweite ebenfalls kleiner. Für die Formel $D = D_0 \exp. (- ER/T)$ besteht eine Beziehung zwischen D_0 und der anfänglichen Konzentrationsabhängigkeit von D, was durch die Zonentheorie der Diffusion erklärt wird. Ferner ist im untersuchten Fall die Aktivierungszone groß und es besteht deshalb eine lineare Verknüpfung von D_0 und E/T.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

b) Synthetische Makromoleküle

Hamann, K.-Stuttgart, **Die Chemie der makromolekularen Stoffe.** (Naturwiss. **42,** 230, 1955). (7¼ S.)

Die Reaktionen zum synthetischen Aufbau der Hochmolekularen, ihre Konstitution und die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Struktur werden an geeigneten Beispielen zusammenfassend dargelegt, um daraus künftige Zielsetzungen abzuleiten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bartlett, P. D.-Cambridge/Mass., **Einige Probleme der Polymerisationskinetik.** (Angew. Chem. **67,** 45, 1955). (8 S.)

Der Polymerisationsstart wird von freien Radikalen eingeleitet. Die Polymerisation wird durch Beschleuniger und Verzögerer geregelt. Ein Beschleuniger bildet ein Radikal, das mit Monomerem reagiert. Ein Verzögerer ist oder bildet ein Radikal, das nur mit einer Kette reagiert und sie dadurch abbricht. Jeder Beschleuniger kann daher auch als Verzögerer wirken (z. B. Triphenylmethyl mit Polystyrol), aber nicht umgekehrt. Speziell wird der Reaktionsmechanismus von Azoverbindungen, Benzoyl-

peroxyd, Persulfat, Cumylhydroperoxyd diskutiert. Die effektive Wirkung des Verzögerers ist der Quotient *kz/kp* aus der Reaktion mit der Polymerenkette:*kz* und der Kettenwachstumskonstante:kp. Der Wert von *kz/kp* läßt sich aus Reaktionsdaten berechnen. Zum Schluß wird die Wirkung von Jod auf die Styrolpolymerisation und von Sauerstoff im allgemeinen besprochen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Treiber, E., W. Berndt und H. Toplak-Graz, **Absorptionsspektrographische Untersuchungen an makromolekularen Substanzen.** (Angew. Chemie **67,** 69. 1955). (6½ S.)

Die Anwendbarkeit der Absorptionsspektroskopie zur analytischen Bestimmung, Konstitutionsermittlung und Klärung analytischer, sowie photochemischer Fragestellungen wird mit Beispielen eingehend besprochen. Im experimentellen Teil der Arbeit wird die gegenseitige Beeinflussung chromophorer Kettenglieder behandelt. Durch die enge Kopplung der Grundbausteine tritt eine Änderung des UV- und UR-Spektrums ein, wie aus den Spektren des Polystyrols, Terylens, Polyvinylcarbazols, Phosphornitrilchlorids, Perlons, Polyvinylchlorids, Polyacryls und der Zellulose zu erkennen ist. Zum Schluß wird eingehend behandelt, wie der Einfluß der Tyndall-Streuung auszuschalten ist.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Smets, G.-Louvain/Belgien, **Chemische Umwandlungen an hochpolymeren Substanzen.** (Angew. Chem. **67,** 57, 1955). (4 S.)

Die Eigenschaften von Polymeren gleicher Grundkette können durch die Änderung der Monomeren-Anordnung, Kettenverzweigung und gegenseitige Reaktion funktioneller Seitengruppen bedeutend beeinflußt werden. Sitzen die Substituenten an der Kette in 1—2-Stellung, so weren bei einer bifunktionellen Reaktion 18.4%, in 1—3-Stellung 13.5% nicht umgesetzt. Bei anfänglich gleichem Polymerisationsgrad ist nach der Verseifung der Polyvinylalkohol aus PV-Benzoat erheblich kürzer als der aus PV-Acetat. Die Bildung zusätzlicher Ringe aus zwei Seitengruppen versteift die Struktur und ändert dadurch die Eigenschaften, wie es am Beispiel des Polymethacrylamids und der Polyacrylsäure gezeigt werden kann.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Müller, K. und E. Ruska-Berlin. **Ein vereinfachtes elektromagnetisches Durchstrahlungsmikroskop für Elektronen von 40 bis 60 kV.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 205, 1955). (14½ S.)

Parallel zu einem universellen elektromagnetischen Durchstrahlungsmikroskop mit einer Grenzauflösung von etwa 1 mμ wurde bei Siemens & Halske ein vereinfachtes elektromagnetisches Durchstrahlungsmikroskop entwickelt. Die Strahlspannung kann auf drei Werte (40, 50, 60 kV), die elektronenoptische Vergrößerung auf fünf Werte (300 bis 30000) eingestellt und den Objekten angepaßt werden. Die erreichbare Auflösung beträgt 2,5 mμ. Der Aufbau und die Einrichtungen des neuen Elektronenmikroskopes werden im einzelnen beschrieben und eine Reihe von Mikrophotographien aus verschiedenen Arbeitsgebieten gezeigt.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt a. M.)

Locquin, M.-Paris, **Premiers Essais de Contraste de Phase en Microscopie Electronique.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 220, 1955). (4 S.)

Die theoretischen Bedingungen für ein elektronenoptisches Phasenkontrastverfahren wurden schon 1949 von Agar, Revell und Scott angegeben. Der Verf. konnte erstmalig praktische Ergebnisse erzielen, die allerdings bis jetzt auf Objekte sehr geringer Dicke beschränkt sind und keinen Trägerfilm zulassen. Eine zusätzliche Phasenverschiebung zu den Bildkontrasten im positiven oder negativen Sinne wird am Orte der Objektiv-Öffnungsblende durch ein statisches Feld erzielt, das der direkte Elektronenstrahl erzeugt. Die Struktur der Bilder kann mit denen des optischen Phasenkontrastmikroskopes verglichen werden.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt a. M.)

Lenz, F. und M. Hahn-Düsseldorf, **Zwei Kunstgriffe beim Experimentieren am Elektronenmikroskop.** (Z. R. wiss. Mikrosk. **62,** 224, 1955). (2¼ S.)

Verf. geben eine Methode zur Messung der Beschleunigungsspannung an elektromagnetischen Elektronenmikroskopen im teleskopischen Strahlengang an. Die Spannung kann danach schnell und mit einer Genauigkeit von 1% gemessen werden. Im zweiten Teil wird die Zentrierung des Kondensors mit Hilfe einer Wechselkomponente im Kondensorstrom beschrieben. Auf diese Art kann man sich die Zentrierarbeit wesentlich erleichtern.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt a. M.)

Wiesenberger, E.-Berlin, **Versuche zur Anwendung der Elektrolyse in der elektronenmikroskopischen Präparationstechnik.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 163, 1955). (10 S.)

Zum empfindlichen Nachweis von Metallspuren bis 10^{-10} g kann die Beobachtung der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle im Mikroskop dienen. Es wurden hier erstmalig Versuche durchgeführt, diese Methodik unter einer Empfindlichkeitssteigerung auf das Elektronenmikroskop zu übertragen. Die dazu entwickelte apparative Technik trägt den Besonderheiten der elektronenoptischen Versuchsmethoden Rechnung und unterscheidet sich in mancherlei Hinsicht von der lichtmikroskopischen Anordnung. Als Elektrode, an der sich alle Metallspuren absondern, dient dabei der durchstrahlte Anteil einer Kohlehäutchen-Trägerfolie, welche durch intensive Elektronenbestrahlung gut leitend gemacht wird. Es wurden erste Versuche mit kleinen Tröpfchen und größeren Flüssigkeitsmengen durchgeführt.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt a. M.)

Weichan, C.-Berlin, **Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung von Dehnungsvorgängen mit Hilfe einer Spreizpatrone.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 147, 1955). (5 S.)

Eine besondere Vorrichtung gestattet die Beobachtung von Dehnungsvorgängen an beliebigen Präparaten während der Elektronenbestrahlung. Technische Einrichtung, Herstellung der Präparate und Verwendungsmöglichkeiten werden im einzelnen beschrieben. Einige Abbildungen zeigen die Dehnung von Buna, Kautschuk und Nylon bei der Bestrahlung, die wegen der fortschreitenden Verkohlung des Präparates nur etwa 15 Sekunden andauern darf.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt a. M.)

Dufour, A. und J. Ch. Pariaud-Lyon, **Note de laboratoire. Appareil à sublimation moléculaire fractionné** (Laboratoriumsnotiz. Apparat zur frak-

tionierten Molekularsublimation). (Bull. Soc. Chim. France **419,** 1955). (1 S.)

Eine entsprechende Apparatur wird beschrieben, die gestattet: 1. ohne Unterbrechung fraktioniert zu sublimieren, wobei 10 bis 20 Fraktionen isoliert abgeschieden werden können; 2. die verschiedenen Fraktionen mikroskopisch zu prüfen; 3. sehr große Moleküle (mit sehr kurzer mittlerer freier Weglänge) zu sublimieren, weil a) der Abstand zwischen den heißen und kalten Zonen nur 2 mm beträgt; b) der Druck bei 10^{-6} mm Hg selbst mit einer Pumpe von schlechter Leistung gehalten werden kann; 4. sie über weite Temperaturbereiche zu verwenden, nämlich von -30° bis +230° (ja bei einiger Vorsicht sogar bis +350°); 5. relativ große Substanzmengen zu sublimieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sparmann, G. und G. Schneider-Gießen. **Die Anwendung der Ultrafiltration zur Fraktionierung von Pflanzenpreßsäften und -extrakten.** (Naturwiss. **42,** 298, 1955). (1/2 S.)

Zu schneller Reinigung der Preßsäfte von papierchromatographisch störenden Komponenten (Aminosäuren, Zucker, Indolderivate) wird unter 30—50 Atm. durch feinporige Membranen in einer stabilen Metallkammer filtriert; die Adsorption am Filterrückstand wurde gering gefunden. Das Verfahren dient auch zur Anreicherung pflanzeneigener Wuchsstoffe.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Pádr, Z., M. Šmíd und Vl. Šícho-Prag. **Bestimmung der Ascorbinsäure mit Tetrazoliumsalzen.** (Naturwiss. **42,** 210, 1955). (5/8 S.)

Zur Sichtbarmachung auf Papierchromatogrammen sind auch geeignet 0,5% Lösungen von 2,3,5-Triphenyl- und 2,2'-p(Di-o-methoxy-)-diphenylen-3,3'-5,5'-tetraphenyl-di-Tetrazoliumchlorid (rote bzw. blaue Flecke auf weißem Grunde). Wenn auch nicht spezifisch wirksam, bieten die Mittel doch für pharmazeutische Präparate und bei andern Aufgaben manchmal Vorteile.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Olberg, H., jetzt: Wiesbaden, **Die papierchromatographische Analyse von Mäuse-Seren.** (Naturwiss. **42,** 211, 1955). (3/4 S.)

Papierchromatographisch wird nachgewiesen, daß sich mit Trypanosoma-Infektion im Proteinaufbau des Gesamtserums keine qualitative, wohl aber erhebliche quantitative Veränderungen (teils auffälliges Absinken, teils Zunahme) ergeben, ferner beim Verenden oder kurz vor dem Exitus der Tiere anscheinend kein Unterschied gegen das Normalverhalten sich findet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schulz-Methke, H.-D.-Berlin-Zehlendorf. **Neues Verfahren zur Auswertung von Chromatogrammen und Elektrophorese-Streifen.** (Chem. Ing. Techn. **27,** 214, 1955). (1 1/3 S.)

Da bei der photometrischen Registrierung der Extinktionskurve angefärbter Chromatogramme Photostrom und Extinktion logarithmisch zusammenhängen, ein logarithmisch anzeigendes Meßgerät aber fehlt, bleiben nur wenige Möglichkeiten, unter denen die verhältnismäßig einfachen aus elektrotechnischen Gründen ungünstig sind, während die automatische Umrechnung durch das Registrierinstrument einen sehr hohen Aufwand erfordert. So wird hier ein halblogarithmisches Diagrammpapier empfohlen und ein den Photostrom linear registrierender lichtelektrischer Nachlaufschreiber benutzt, weil nicht mit photographischer Registrierung des Lichtzeiger-Ausschlags gearbeitet werden sollte. Nach Einstellen des Registrierinstruments kann aus der Registrierkurve (Beispiel: Serum-Elektrophorese) durch Auszählen der von ihr umschlossenen Flächen der prozentuale Anteil der Eiweißfraktionen ermittelt werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Venner, H.-Jena, **Eine Schnellmethode zur papierchromatographischen Bestimmung reduzierender Zucker.** (Naturwiss. **42,** 179, 1955). (5/8 S.)

Günstige Lösungsmittelgemische: Butanol-Äthanol-NH_3-H_2O 40:10:1:49 (2 Std. Laufzeit) oder Butanol-Aceton-NH_3-H_2O 40:50:3:15 (45 Min.); Sichtbarmachung der Chromatogramme mit Anilinphthalat; Anwendung der Rundfilterchromatographie oder Vierpunktmethode.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zimmermann, G.-Dessau, **Einige Bemerkungen zur Ringpapyrographie nach der Tropfmethode.** (Naturwiss. **42,** 257, 1955). (3/4 S.)

Oberhalb eines bestimmten Grenzwertes der papierchromatographisch zu trennenden Lösung kann das Trennvermögen des Entwicklers gestört sein und so wie in den angeführten Proben eine Interferenz zustandekommen. Bei zu hoher Konzentration oder zu schneller Entwicklung kann ein damit zusammenhängendes Girlandenmuster mit einem R_f um 0.5 entstehen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Port, W. S., E. F. Jordan jr., W. E. Palm, L. F. Witnauer, J. E. Hansen und D. Swern-Philadelphia, **Polymerizable Derivatives of Long-Chain Fatty Acids** (Polymerisierbare Derivate von langkettigen Fettsäuren). (Ind. Eng. Chem., **47,** 472, 1955). (8 1/2 S.)

Es wird untersucht, ob eine innere Weichmachung von Polyvinylchlorid durch Copolymerisation mit Vinylestern möglich ist.

Mechanische und thermische Eigenschaften derartiger Copolymerisate werden mit denen von mit Di-2-äthylhexylphtalat und Trikresylphosphat weichgemachtem Polyvinylchlorid verglichen. Als Comonomere werden neben Vinylstearat auch andere Vinylester untersucht, um eine etwaige Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge festzustellen.

Die angeführten Tabellen und Diagramme zeigen, daß innere und äußere Weichmachung parallel laufen, wenn man physikalische und thermische Eigenschaften jeweils auf den Gehalt an Comonomer bzw. Weichmacher bezieht. Ein ähnlicher molekularer Mechanismus wird daher in beiden Fällen vermutet. Längere Seitenketten bewirken eine größere Weichmachung als kurze. — Innere Weichmachung ist vorzuziehen, da bei ihr der Weichmacheranteil stets konstant bleibt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Conyne, R. F. und E. A. Yehle-Philadelphia, **Plasticization of Polyvinyl Chloride with Alkyl Esters of Pinic Acid** (Weichmachung von Polyvinylchlorid mit Alkylestern der Pinsäure). (Ind. Eng. Chem. **47,** 853, 1955). (2 S.)

Analog der Verwendung von Estern zweibasiger Säuren, wie Phthal- oder Sebazinsäure, als Weichmacher, wird die Brauchbarkeit einiger Alkylester der Pinsäure zur Weichmachung von Polyvinylchlorid untersucht.

Die tabellarisch angeführten physikalischen Eigenschaften von mit Pinsäureestern weichgemachtem Polyvinylchlorid zeigen, daß die mechanischen Eigenschaften, die Dauerhaftigkeit und die Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und Licht den Anforderungen genügen und den Eigenschaften anderer Weichmacher entsprechen. Die Biegsamkeit bei tiefen Temperaturen ist besonders gut. Unbefriedigend ist dagegen die Verträglichkeit, welche aber für viele Verwendungszwecke von Bedeutung ist. Gut brauchbar sind die Pinsäurediester daher als Sekundärweichmacher. Die Ester niedriger Alkohole sind wegen ihrer leichten Flüchtigkeit nicht zu verwenden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Loeblich, V. M., F. C. Magne und R. R. Mod-New-Orleans, **Terpene-Derived Plasticizers. Preparation of Pinic Acid and its Esters** (Terpenderivate als Weichmacher. Darstellung von Pinsäure und ihrer Ester). (Ind. Eng. Chem. **47,** 855, 1955).

Es wird untersucht, ob es möglich ist, die als Weichmacher gebräuchlichen zweibasischen Säuren, z. B. Sebazinsäure, durch die leicht zugänglichen Oxydationsprodukte des α-Pinens, Pinsäure, sym-Homophinsäure und Oktyl-β-(hydroxyisopropyl) -pimelat-γ-lacton zu ersetzen. Die Darstellung dieser Säuren und ihrer Ester wird beschrieben.

Die Weichmachereigenschaften dieser Säuren werden an einem PVC-PVA-Copolymeren bzw. an PVC geprüft. Im Falle des Copolymeren werden angemessene Eigenschaften, bis auf eine geringe Verträglichkeit, festgestellt. Beim PVC sind die untersuchten Weichmacher nicht so wirksam. Sym-Homopinsäure zeigt bessere Wirksamkeit als Pinsäure, was auf die Stellung des Cyclobutanringes im Molekül — bei Pinsäure asymmetrisch, bei sym-Homopinsäure symmetrisch — zurückgeführt wird.

Wo besonderer Wert auf gute Verträglichkeit gelegt wird, wird der Zusatz eines Primärweichmachers empfohlen, z. B. Dioctylphthalat.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Lawton, E. J., J. S. Balwit und A. M. Buche-Schenectady, **Properties of Irradiated Polyethylene** (Die Eigenschaften bestrahlten Polyäthylens). (Ind. Eng. Chem. **46,** 1703, 1954). (6 S.)

Bei Bestrahlung von Polyäthylen mit hohen Dosen (bis $2 \cdot 10^8$r) energiereicher Elektronen (bis 800 kV) wurde die Änderung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von ursprünglichem Molekulargewicht (von 7000 bis 35 000) und Bestrahlungsdosis ermittelt. Sie wird einerseits durch Vernetzung der Ketten und andererseits durch Verminderung der Kristallinität verursacht.

Die zur Unlöslichkeit in normalerweise lösenden Flüssigkeiten benötigte Dosis R wird mit steigendem Molekulargewicht kleiner: $R \sim M^{-1{,}32}$. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven verändern ihren Charakter derart, daß bestrahltes Material einen dosisabhängig größeren Elastizitätsmodul und eine höhere Reißfestigkeit aufweist. Für jedes Molekulargewicht ergibt sich eine optimale Bestrahlungsdosis höchster Reißfestigkeit und eine (andere) für maximale Verformbarkeit. Z. B. erhöht eine Dosis von $15 \cdot 10^6$r die Zugfestigkeit einer Probe vom MG = 21 000 um etwa 50%. Bestrahltes Polyäthylen bleibt oberhalb der Erweichungstemperatur formbeständig und wird kautschukelastisch. Die Anwendung der Theorie der Kautschukelastizität auf die bei 150° C gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven (MG = 21 000) ergab, daß bei Bestrahlung mit $15 \cdot 10^6$r etwa 1 Vernetzungsglied pro Molekül entstand.

Ad. Engelter (Marburg/L.)

Ballantine, D. S., **Highly Intense Radiation Fields and their Effects on Synthesis and Properties of High Polymers** (Die Einwirkungen energiereicher Strahlung auf Synthese und Eigenschaften von Hochpolymeren). (Modern Plastics, **32,** 131, 1954). (10 S.)

Die steigende Erzeugung stark radioaktiver Spaltprodukte bei der Atomenergiegewinnung führte in den letzten 5 Jahren zu Untersuchungen über die Anwendbarkeit dieser Energiequellen auf chemische Reaktionen, bes. auf die Polymerisation. Sie läßt sich bei verschiedenen Hochpolymeren, Polystyrol, Vinylazetat, Butadien, Akrylonitril, Methylmethakrylat u. a. mittels Alpha-, Beta-, Gamma- und Neutronenstrahlung initiieren. Die Wirkung beruht in den meisten Fällen auf der Erzeugung freier Radikale. Diese Art der Strahlungspolymerisation kann folgende Vorteile aufweisen: 1) Polymerisation bei niedriger Temperatur, 2) keine Fremdsubstanzen (Katalysatoren), 3) Polymerisation auch im festen Zustand möglich, 4) größere Energie wie bei UV-Initierung, 5) Einstellung eines bestimmten Molekulargewichtes durch freie Wahl der Arbeitstemperatur ermöglicht, 6) Urzeugung neuer physikalischer Eigenschaften durch Kettenverzweigungen und Vernetzung.

Bei stärkerer Bestrahlung Hochpolymerer ändern sich i. a. die Eigenschaften derart, daß Zug- und Stoßfestigkeit sinken und das Material dunkel und spröde-rissig wird. Besonders Vinylidenchlorid ist gegen Bestrahlung sehr empfindlich. Bei Polyäthylen dagegen ist der Vernetzungseffekt stärker als der Bruch der Ketten. Dies äußert sich besonders in Formbeständigkeit oberhalb der Erweichungstemperatur. Bei weiterer Bestrahlung wird jedoch auch Polyäthylen brüchig.

Es wurden ferner verschiedene geplante großtechnische Bestrahlungsanlagen beschrieben und Abschätzungen über die Wirtschaftlichkeit erwähnt, nach denen die Strahlungspolymerisation von Polyäthylen (bei Niederdruck) am aussichtsreichsten erscheint. (44 Lit.-Zitate)

Ad. Engelter (Marburg/L.)

Feng, P. Y., J. W. Kennedy-St. Louis, **Electrical and Chemical Effects of β-Radiation in Polystyrene** (Elektrische und chemische Wirkungen bei Bestrahlung von Polystyrol mit Elektronen). (J. Am. Chem. Soc. **77,** 847, 1955). (4¼ S.)

Bei Bestrahlung von Dielektrika mit Elektronen stellt sich durch Ionisation und Rekombination (bimolekulare Reaktion) ein Gleichgewichtspotential (5—60 kV) ein. Dieses Potential ist ein direktes Maß für die elektrische Leitfähigkeit, die andererseits auf Grund von Energiebetrachtungen theoretisch bestimmt werden konnte. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Es zeigte sich, daß bei Bestrahlung in Luft im wesentlichen ein Abbau des Polystyrol unter Verfärbung eintrat, während die Bestrahlung im Vakuum eine Weiterpolymerisation zur Folge hatte, die durch viskometrische Molekulargewichtsbestimmung ermittelt wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Wurzel aus der Strahlungsenergie proportional. Vergleichende Messungen an Polyäthylen und Teflon konnten die Ergebnisse bestätigen. Bei Bestrahlung von Polystyrol mit energie-

reichen Deuteronen tritt bereits nach kurzer Zeit eine so starke Vernetzung ein, daß das Material in Toluol nicht mehr löslich ist.

Ad. Engelter (Marburg/L.)

Mark, H.-Brooklyn, **Darstellung und Eigenschaften einiger Block- und Zweig-Mischpolymerisate.** (Angew. Chem. **67,** 54, 1955). (4 S.)

In Blockpolymeren besteht das Molekül aus größeren hintereinander geordneten Teilketten verschiedener Grundbausteine. In Zweigpolymeren ist seitlich an eine einheitliche Kette eine größere Anzahl kürzerer Ketten aus einem anderen Monomeren angesetzt. Die zu derartigen Stoffen führende Reaktion wird an Hand verschiedener Beispiele beschrieben. Zum Schluß wird auf die technische Bedeutung dieser Stoffe eingegangen, die es ermöglichen, die verschiedenen Eigenschaften der Ausgangspolymere in einem Molekül zu vereinigen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Crouch, W. W., J. B. Wicklatz-Bartlesville, **Emulsion Polymerised Polysulfone Resins** (Emulsionspolymerisierte Polysulfonharze). (Ind. Eng. Chem. **47,** 160, 1955). (5 S.)

Zunächst wird das Emulsionsrezept angegeben, das ein weißes Harz mit 95% Ausbeute liefert, und anschließend die Reaktionsbereitschaft anderer Olefine, Einfluß des Emulgators und der technischen Reaktionsbedingungen diskutiert. Die physikalischen Eigenschaften (u. a. Härte, Dehnbarkeit, Dichte, Zersetzungstemperatur) der reinen, vermischten und weichgemachten Harze werden tabelliert und abschließend geeignete Stabilisatoren angegeben, sowie Verarbeitungsratschläge gegeben.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

b) Elastomere

Gremminger, G. K., R. W. Swinehart, T. Maasberg-Midland, **Thermoplastic Water Soluble Synthetic Gum** (Ein synthetischer wasserlöslicher Gummi). (Ind. Eng. Chem. **47,** 156, 1955). (4 S.)

Durch Reaktion von Alkalizellulose mit Methylchlorid können je nach den Bedingungen mehr oder weniger gleichzeitig wasser- und lösungsmittellösliche Produkte erzeugt werden. Ein solches ist „Methocel 2602". Es ist ionenfrei, oberflächenaktiv, geliert in Wasser und kann wie ein Thermoplast verarbeitet werden. In Tabellen werden die physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Veresterungsgrad und die Löslichkeit von Methocel 2602 in ca. 90 Lösungsmitteln zusammengestellt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Taft, W. K. und J. Duke-Akron, Ohio, **Effect of Milling on Branching and Distribution of Hot GR-S** (Der Einfluß des Walzens auf Verzweigung und Molgewichtsverteilung von „Hot GR-S"). (Ind. Eng. Chem. **47,** 496, 1955). (4¼ S.)

An Hand umfangreicher experimenteller Unterlagen wird die Einwirkung des Walzens von Kunststoffen auf deren Verzweigung und Molekulargewichtsverteilung bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlicher Dauer untersucht. Aussagen über den molekularen Zustand werden auf Grund der Messungen von „Mooney"-Viskosität und der Viskosität in verdünnter und konzentrierter Lösung gemacht.

Zur Beurteilung der Verteilungsfunktion wird die Änderung des Quotienten aus Mooney-Viskosität und Viskosität in verdünnter Lösung während des Walzens herangezogen. Mit wachsendem Quotienten steigt der Anteil der geringen Mol-Gewichte. — Über die Verzweigung gibt der Verlauf der Kurve $\ln \eta_{rel}/c$ gegen c Aufschluß.

Die entsprechenden Tabellen und Kurven zeigen, daß durch die Arbeitsbedingungen die Verzweigung, die Rekombination getrennter Teile und die Molgewichtsverteilung beeinflußt werden kann.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Scheele, W. und Ch. Ilschner-Gensch-Hannover, **Über die quantitative Bestimmung von Kautschuk-Hilfsstoffen.** (Kautschuk und Gummi, **8,** WT 55, 1955). (4½ S.)

Es werden Verfahren zur quantitativen Bestimmung elementaren Schwefels neben organischen Schwefelverbindungen — Tetraalkylthiuramdisulfid und Merkaptobenzothiazol — beschrieben.

Liegt Schwefel allein vor, so kann er in alkoholischer Lösung mit KCN zu Thiocyanat umgesetzt werden, welches mit $AgNO_3$ konduktometrisch titrierbar ist. Ist gleichzeitig Tetraalkylthiuramdisulfid anwesend, so bestimmt man nach dieser Reaktion den gesamten Schwefel, da auch der gebundene Schwefel mit KCN reagiert. Aus der konduktometrischen Titration des Tetraalkylthiuramdisulfid mit $CuSO_4$ in Gegenwart von Hydrochinon erhält man den gebundenen Anteil, und somit durch Subtraktion den elementaren Schwefel.

Auch bei einem Gemisch von Schwefel und Merkaptobenzothiazol wird zunächst der gesamte Schwefel bestimmt, wovon der aus dem Merkaptobenzothiazol stammende Anteil abgezogen wird. Letzteres kann sowohl mit alkoholischer Jodlösung als auch mit NaOH konduktometrisch titriert werden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Peter, J., Leverkusen, **Die Einsatzgrenzen von Siliconkautschuk im Vergleich zu einigen wärmebeständigen organischen Elastomeren** (Kautschuk und Gummi, **8,** WT 59, 1955). (4⅔ S.)

Die Temperaturabhängigkeiten verschiedener physikalischer Eigenschaften — Härte, Zerreißfestigkeit, Elastizität und bleibende Verformung — von Siliconkautschuk werden aufgenommen und an Hand graphischer Darstellungen mit denen einiger organischer Kautschuktypen verglichen. Die Festlegung der Einsatzgrenze ist aber nur dann möglich, wenn man die physikalischen Eigenschaften bei der Einsatztemperatur, sowohl vor als auch nach einer Wärmealterung, zum Vergleich heranzieht.

Zur Beurteilung der Siliconkautschuk-Vulkanisate werden verschiedene hitzebeständige Vulkanisate von Chloropren-Polymerisaten, Butadien-Acrylnitril-Polymerisaten, sowie Butylkautschuk herangezogen.

Als Einsatztemperatur — bei welcher die Siliconkautschuksorten bessere Prüfwerte zeigen als die organischen Typen — werden 125° Heißluftbehandlung angegeben.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Alphen, J. van-Delft, **Verstärkung von Kautschuk mit in Latex aufbereiteten Harzen.** (Kautschuk und Gummi, **8,** WT 96, 1955). (5½ S.)

Eine neuartige Kombination von Kautschuk mit Kunstharzen wird beschrieben. Die Harzkomponente (Polykondensationsharz) wird direkt im Latex gebildet, wodurch eine besonders feste Bindung an die Kautschukkomponente erreicht wird.

Der kationisch oder nichtionisch stabilisierte Latex wird mit den zur Bildung des Harzes erforderlichen Grundstoffen — Anilin bzw. Harnstoff oder Melamin, sowie Formaldehyd — gemischt und das Harz durch Kondensation gebildet, worauf das Kunstharz-Kautschuk-Gemisch gemeinsam koagu-

iert. Die Weiterverarbeitung, Vulkanisation und Versetzen mit Füllstoffen, geschieht wie üblich.

Die mechanischen Eigenschaften einiger harzverstärkter Kautschuke verschiedener Mischungsverhältnisse werden festgestellt und die Möglichkeiten der technischen Anwendung für Reifen und Schuhsohlen diskutiert. Als Ursache der besonderen Eigenschaften wird eine chemische Bindung zwischen Harz und Kautschuk angenommen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Scheele, W. und O. Lorenz-Hannover, **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 4. Mitt. Untersuchungen an Modellverbindungen.** (Kautschuk und Gummi, **8,** WT 85, 1955). (6 S.)

Die Vulkanisationsreaktion mit Thiuramdisulfiden wird auf Geraniol als Modellverbindung übertragen. Da die Vulkanisation als eine Vernetzung über C-C-Bindungen aufgefaßt wird, welche durch die Reaktion des Thiuramdisulfides mit der Allylgruppe des Polyisoprens zustande kommt, müssen auch die Allylgruppen des Geraniols eine der Vulkanisation analoge Reaktion liefern. Unter Dehydrierung der Allylgruppe wird Thiuramdisulfid zu Dithiocarbaminsäure umgesetzt, welche im Verlauf der Reaktion bei Gegenwart von Zinkoxyd als Zinksatz quantitativ erfaßt werden kann und somit ein Maß für die Vernetzung ist.

Die reaktionskinetischen Untersuchungen der Umsetzung von Geraniol mit Tetraalkylthiuramdisulfid in Gegenwart von Zinkoxyd im Stickstoffstrom zeigen, daß der Verbrauch von Thiuramdisulfid und die Bildung von Zink-dithiocarbaminat Reaktionen erster Ordnung sind, und daß die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien genau denen der Vulkanisationsreaktion entsprechen, bzw. bei der Bildung der Dithiocarbaminsäure etwas geringer sind. Letztere erreicht wie bei der Vulkanisation einen von der Temperatur unabhängigen Grenzwert von 66 Mol% des eingesetzten Thiuramdisulfides. Im Luftstrom verläuft die Reaktion anders.

Aus den Versuchsergebnissen geht die qualitative und quantitative Übereinstimmung der Reaktion von Thiuramdisulfid mit Geraniol einerseits und der Vulkanisation andererseits hervor.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Takahashi, S., **Cole-Cole's Circular Arc Rule on Dynamic Properties of Viscoelastic materials** (Cole-Cole's Kreis-Bogen-Regel für dynamische Eigenschaften viskoelastischer Stoffe). (J. Colloid-Sc., **9,** 313, 1954).

Die Auftragung in der komplexen Ebene gemäß dem sog. Cole-Diagramm wird für mechanische Messungen an den in der Literatur erreichbaren Werten nachgeprüft und diskutiert. Es handelt sich im wesentlichen um einige Buna-N-Mischungen und Polyisobutylen, Butylkautschuk und Hycar. Sofern die Werte nicht auf Kreisbogen liegen, gibt der Verf. nichtlinearem Verhalten des Materials die Schuld. Eine bessere Näherung kann dann erreicht werden, wenn der rein plastische Anteil berücksichtigt und vor Auftragung abgezogen wird. Bei sehr stark plastischem Verhalten führt allerdings diese Korrektur auch nicht mehr zum Ziel.

F. H. Müller (Marburg/L.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Daul, G. O., R. H. Reinhardt und J. D. Reid-New Orleans, **The Preparation of Partially Cyanoethylated Cotton with Acrylonitrile** (Die Herstellung partiell cyanoäthylierter Baumwolle mittels Acrylnitril). (Text. Res. J. **25,** 246, 1955). (7½ S.)

Es wird die präparative Darstellung der Cyanoäthylzellulose beschrieben. Durch Extraktion mittels Äthanolamin gereinigte Baumwolle (Strangform) wird mit Natronlauge imprägniert und dann in Acrylnitril eingetaucht, woraufhin sich die Reaktion unter Erhaltung der Faserform im günstigsten Fall unter Einbau von 2.7 Cyanoäthylgruppen in die Glukoseeinheit vollzieht; durch Eintauchen in 5%ige Essigsäure wird die Reaktion abgebremst. Der Einfluß von Temperatur, Reaktionsdauer, Konzentration des Acrylnitrils und der Verdünnungsmittel wird untersucht. Unter dem Einfluß von Alkali geht die Cyanoäthylgruppe in die Carboxyäthylgruppe über.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Abe, T., K. Matsuzaki, A. Hatano und H. Sobue-Tokio, **Distribution of the Substituents in Heterogeneously Methylated Celluloses** (Verteilung der Substituenten in heterogen methylierten Zellulosen). (Text. Res. J. **25,** 254, 1955). (3 S.)

Baumwoll-Linters wurden mittels Dimethylsulfat und Alkali in Toluol in Methylzellulose übergeführt, wobei die Reaktion z. T. mehrmals am jeweiligen Produkt wiederholt wurde, und die Produkte mittels Schwefelsäure (anfangs 70%ig, dann allmählich bis auf 1% verdünnt) hydrolysiert. Die Trennung der Produkte erfolgte chromatographisch mittels einer Säule aus aufeinander geschichteten Filtrierpapierblättern. Es wurden unsubstituierte Glukose, Monomethyl-, Dimethyl- und Trimethylglucose gefunden und aus der Abhängigkeit der Ausbeuten von den Reaktionsbedingungen der Schluß gezogen, daß die Reaktion anfangs an den Micellen, später permutoid erfolgt und schließlich zu der von Spurlin [J. Amer. Chem. Soc. **61,** 2222 (1939)] berechneten Verteilung der Substituenten führt.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Whelan, M. E., L. E. McHattie, A. C. Goodings und L. H. Turl, **The Diffusion of Water Vapor through Laminae with Particular Reference to Textile Fabrics. Part I-III** (Die Diffusion von Wasserdampf durch dünne Schichten unter besonderer Berücksichtigung von Textilgeweben. I. bis III. Teil). (Text. Res. J. **25,** 197, 1955). (27 S.)

Teil I befaßt sich mit den Grundlagen und der Überprüfung der Meßmethode; der Einfluß der anliegenden Luftschicht und der Windgeschwindigkeit wird untersucht. Im Teil II wird als Modell für Gewebe bzw. Gewirke eine perforierte Metallplatte benutzt; es wird für den Widerstand R der Platte gefunden: $R = T/\beta + 0{,}71\, d\,(1/\beta - 1/T\beta)$, wobei T die Dicke der Platte, d den Lochdurchmesser und β den Bruchteil perforierte Fläche bedeutet. Im Teil III werden die gemessenen Widerstände realer Gewebe (zugleich mit der Gewebedicke, dem von den Fasern eingenommenen Volumenbruchteil und der Luftdurchlässigkeit) ermittelt; zur besseren Trennung des inneren und äußeren Widerstandes werden Messungen an verschiedenen Anzahlen von Schichten vorgenommen. Die Widerstände sind kaum abhängig vom Faserrohrstoff oder von dessen Hygroskopizität. Die Diffusion findet nur durch die lufterfüllten Räume hindurch statt; die Fasern selbst nehmen hieran nicht teil. Es liegen also andere Verhältnisse als bei filmförmigem Material vor.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Fraser, R. D. B. und G. E. Rogers-Melbourne, **The Structure of Resistant Membranes Isolated from Oxydized Wool** (Die Struktur der aus oxydierter Wolle isolierten resistenten Membranen). (Text. Res. J. **25,** 235, 1955). (6½ S.)

Wolle wird mittels Peressigsäure oxydiert, mittels 1-norm. Ammoniaklösung mehrfach extrahiert und der Rückstand nach dem Trocknen schräg mit Gold bedampft. Aus den Aufnahmen mittels des Phasenkontrast-Mikroskops geht hervor, daß mehrere histologische Komponenten vorliegen, sowohl Membranen wie Fibrillen, die sowohl aus der Cortex stammen, wie auch nukleäre Überreste darstellen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Howitt, F. O.-Leeds, **Silk Fibroin as a Fibrous Protein** (Seidenfibroin als Faserprotein). (Text. Res. J. **25,** 242, 1955). (4½ S.)

Es wird anhand der Literatur eine Übersicht über unsere Kenntnisse von der chemischen Zusammensetzung des Seidenfibroins sowie von seiner Mikro- und Makrostruktur gegeben und der Schluß gezogen, daß die aus etwa 1000 Aminosäuren bestehenden Makromolekülketten in Übereinstimmung mit den Strukturtheorien von Pauling und Corey antiparallele gefaltete Schichten bilden und daß die Renaturierung des unlöslichen (faserförmigen) Proteins auf einem Faltungsvorgang beruht, durch den die vorher gegeneinander gekehrten hydrophilen Gruppen vorzugsweise nach außen gekehrt werden. Dieser Vorgang dürfte für die Herstellung künstlicher Fasern Bedeutung haben. Bei der Alkalireife tritt nicht nur eine Entknäuelung, sondern auch ein Abbau ein. Es wird vermutet, daß das Produkt des technischen Spinnvorgangs eher eine primäre oder sekundäre Proteose als ein intaktes Protein ist. Es wird auf den eigentümlichen Umstand hingewiesen, daß Lösungen des wasserlöslichen Fibroins durch 10 Minuten langes Erhitzen auf 100° C nicht denaturiert werden. Ferner wird auf das von Hori und Mitarbeitern entwickelte Verfahren des Verspinnens von Lösungen des Fibroins und Kupferhydroxyds in Natronlauge und Ammoniak unter Benutzung saurer Fällbäder aufmerksam gemacht.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Reeves, R. B., A. C. Armstrong, F. A. Blouin und L. W. Mazzeno, jr.-New Orleans. **The Effect of the Distribution of Methoxyl Groups upon Some Textile Properties of Methylated Cotton Fiber** (Der Einfluß der Methoxylgruppenverteilung auf die textilen Eigenschaften methylierter Baumwollfaser). Text. Res. J. **25,** 257, 1955). (5 S.)

Die textilen Eigenschaften, welche Baumwolle durch Methylierung erhält, können sowohl auf Abbau wie auf der Besonderheit der Verteilung der Methylgruppen beruhen. Bei Benutzung von Diazomethan tritt überhaupt kein Abbau ein; im vorliegenden Fall wurde Dimethylsulfat so vorsichtig angewendet, daß ebenfalls nicht mit Abbau zu rechnen ist. Es wird angenommen, daß die größere Verrottungsbeständigkeit der mit Diazomethan hergestellten Produkte darauf beruht, daß Diazomethan vorzugsweise zu einem Einbau von Methylgruppen in den leicht zugänglichen (amorphen) Bezirken führt, die auch dem Angriff der Bakterien mehr ausgesetzt sind; ferner wird angenommen, daß die größere Steifheit der Fasern, die nach Behandlung mit Dimethylsulfat beobachtet wird, daher rührt, daß die Kristallitstruktur in Unordnung gebracht wird.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Bryant, C. M. und J. Wakeham-Princeton, N. J., **Entropy Changes Accompanying the Stretching of Cellulose Fibers in Water** (Die die Verstrekkung von Zellulosefasern in Wasser begleitenden Entropieänderungen). (Text. Res. J. **25,** 224, 1955). (11½ S.)

Es wird von Viskosefasern, mercerisierter Baumwolle, normaler Azetatfaser sowie verseifter und unverseifter Azetatstreckfaser die Temperaturabhängigkeit der beim Längen auftretenden Spannung untersucht. Bei Viskose tritt oberhalb 45° C ein partiell kautschukartiges Verhalten auf, oberhalb 70° C erfolgt die gesamte Entropieabnahme innerhalb 1—2% Dehnung; Quellung in Alkalien verstärkt das kautschukähnliche Verhalten und erniedrigt die Temperatur des Übergangs von der glasartigen zur kautschukähnlichen Elastizität. Baumwolle weist zwischen 5 und 80° C glasähnliches Verhalten seiner Elastizität auf, woran auch Mercerisierung im wesentlichen nichts ändert. Durch die Verseifung hoch orientierter Azetatfaser wird die Temperatur des Übergangs von Glas-Elastizität zur Kautschuk-Elastizität erniedrigt, woraus hervorgeht, daß die Azetylgruppen die zwischenmolekulare Anziehung vermindern. Gewöhnliche Azetatfaser zeigt im Gebiet niedriger Dehnung Glas-Elastizität, verhält sich dagegen bei hohen Dehnungen wie hochorientierte Azetatfaser, jedoch sinkt die erwähnte Übergangstemperatur mit zunehmender Dehnung.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Stern, F.-Dundee, **Dependence on Moisture Content of the Small Angle X-Ray Scattering Power of Cellulose Fibers** (Abhängigkeit des Kleinwinkel-Streuvermögens von Zellulosefasern vom Feuchtigkeitsgehalt). (Trans. Far. Soc. **51,** 430, 1955). (10⅔ S.)

Bei Ramie- und Jutefasern sowie bei von Lignin befreiten Jutefasern wurde die Abhängigkeit der Röntgenstreustrahlung vom Feuchtigkeitsgehalt untersucht. Die Ergebnisse sind mit der Vorstellung verträglich, daß nur der amorphe Anteil der Faser Wasser aufnimmt und sich aufweitet (wobei die Summe der Volumina von amorphem Anteil und Wasser sich etwas verringert). Um zu garantieren, daß stets gleich große Fasermengen der Strahlung ausgesetzt werden, wird der dem kristallinen Anteil zuzuordnende (002)-Reflex zum Vergleich besonders registriert. Daß das Streuvermögen der nassen Fasern geringer ist, als die Theorie erwarten läßt, wird darauf zurückgeführt, daß ein Teil des Wassers als Kapillar-Wasser (in Poren bzw. Hohlräumen) vorliegt.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Kassenbeck, P.-Paris, **Untersuchung der Textilmaterialien mit elektronenmikroskopischen Methoden.** (Z. f. wiss. Mikrosk. **62,** 200, 1955). (4½ S.)

Eine neue Präparationstechnik gestattet, die Feinstruktur von Textil-Faserstoffen im Elektronenmikroskop sichtbar zu machen. Es wurden Untersuchungen von Zellwolle-Reyon-Fasern durchgeführt und eine Reihe von bisher noch nicht bekannten Aussagen über den Feinbau, die innere Oberfläche der Fasern sowie über Größe, Lage und Packungsdichte der Fibrillenbündel gewonnen.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Daul, G. C., R. M. Reinhardt und J. D. Reid-New Orleans. **The Reaction of Cotton with β-Propiolactone in the Presence of Alkali** (Die Reaktion zwischen Baumwolle und β-Propiolakton in Gegenwart von Alkali). (Text. Res. J. **25,** 330, 1955) (4 S.)

Eine Reaktion zwischen Baumwollzellulose und β-Propiolakton findet nur bei Gegenwart starker Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxyd statt. Man taucht z. B. die gereinigte Baumwolle zunächst in 1 bis 40%ige Natronlauge und nach dem Zentrifugieren in das Lakton; nach einiger Zeit tritt die Reaktion von selbst unter Erwärmen ein. Organische Amine vermögen die Reaktion höchstens zu beschleunigen, aber nicht auszulösen. Der Einfluß der Reaktionsbedingungen wird ausführlich beschrieben. Von den Reaktionsprodukten (gemischte Äther und Ester der Zellulose sowie daraus gebildete Polyester) sind nur die Äther bzw. die direkt an Zellulose gebundenen Karboxyäthylgruppen gegen Verseifung beständig.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ward, W. H., C. H. Binkley und N. S. Snell-Albany-Cal., **Amino Acid Composition of Normal Wools, Wool Fractions, Mohair, Feather, and Feather Fractions** (Die Aminosäuren-Zusammensetzung der normalen Wolle, der verschiedenen Anteile der Wolle, von Mohair, von Federn und der verschiedenen Anteile der Federn). (Text. Res. J. **25,** 514, 1955).

Aus der Aminosäuren-Zusammensetzung der verschiedensten Wollarten wird ein Überblick über die normalerweise bei Wolle vorkommenden Schwankungen erhalten. Mohair zeigt ein ähnliches Bild wie Wolle, hat jedoch einen niedrigeren Schwefel- und Tyrosingehalt; Federkeratin hat dagegen eine ganz andere Zusammensetzung und unterscheidet sich von Wolle vor allem durch niedrigere Schwefel- und Cystingehalte sowie höhere Glykolsäure-, Prolin- und Seringehalte. Die verschiedenen mikroskopisch unterscheidbaren Komponenten der Wolle sowie der Feder unterscheiden sich beträchtlich in der Zusammensetzung, vor allem bei der Feder. Unterschiede ergeben sich auch für die durch Filtration, Dialyse, Sedimentation oder fraktionierte Auflösung getrennten Anteile.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Dolmetsch, H., **Zur Existenz individueller Fibrillen in nativen Faserzellulosen.** (Melliand Textilber. **36,** 419, 1955). (6½ S.)

Nach Behandlung mit heißer Hydrazinhydratlösung kann man native Zellulosefasern ohne chemischen Abbau durch mäßige Quellung in die Bauelemente zerlegen, diese lichtmikroskopisch abbilden und unter Vermeidung der bisherigen Fehlerquellen ausmessen.

Als wahrer nativer Fibrillendurchmesser wird etwa 0.2—0.3 μ angegeben. Gelegentlich wurden auch an der Sichtbarkeitsgrenze liegende Fibrillendurchmesser gefunden; im allgemeinen variiert aber der Fibrillendurchmesser innerhalb einer Faser kaum.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Chedin, J. und A. Marsaudon-Paris, **Action des Solutions de Soude sur les Fibres des Cellulose-Equilibres de Fixation de la Soude-Mercerisation** (Einwirkung von Laugen auf die Zellulosefasern. Anlagerungsgleichgewichte der Lauge. Mercerisation). (Makrom. Chemie **15,** 115, 1955). (46 S.)

Es wird die Abhängigkeit der Laugenaufnahme von der Laugenkonzentration untersucht. Während es bei nativen Fasern kritische Konzentrationen gibt, bestehen solche nicht bei mercerisiertem Material. Es wird eine Theorie der Bindung des Natriumhydroxyds an Zellulose aufgestellt, auf deren Analogie zu den Vorstellungen über die Vorgänge beim Eindringen von Ketonen in Nitrozellulose hingewiesen wird. Es wird angenommen, daß eine Hydroxylgruppe der Zellulose ein Molekül Hydratwasser aus der Umgebung des Natriumhydroxyds verdrängt und daß es sich um chemische Gleichgewichte handelt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Jass, H. E. und L. S. Fosdick-Chicago, **The Influence of Electrode Potentials on the Extent of Reduction of Cystine in Hair Fibers by Reducing Agents** (Der Einfluß des Elektrodenpotentials auf das Ausmaß der durch Reduktionsmittel in Haarfasern bewirkten Cystinreduktion). Text. Res. J. **25,** 313, 1955). (11 S.)

Bei konstanter Länge gehaltene gespannte Haarfasern werden dem Einfluß von Reduktionsmitteln (Sulfide, Sulfite, Merkuroazetat, Chromochlorid) ausgesetzt und das Abklingen der Spannung verfolgt, bis ein End- bzw. Gleichgewichtswert erreicht wird. Die Analyse ergibt, daß die Reduktion des im Keratin vorhandenen Cystins die das Abklingen auslösende Reaktion ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bandel, W.-Kassel, **Über den Viskositätsverlauf von Viskosen. Eine kritische Betrachtung zu der „Untersuchung an Viskose-Zellwolle" von H. Brandenburger.** (Melliand Textilber. 36, 427, 1955) (4¼ S.)

Vf. führt Belegmaterial dafür an, daß (bei gleicher Zusammensetzung der Viskose, insbesondere bei gleichem Verhältnis Zellulose: $NaOH : CS_2$) die Ausgangsviskosität über den Viskositätsverlauf während der Nachreife entscheidet, während dagegen kein Einfluß der Nachreifetemperatur gefunden werden konnte. Entscheidende Bedeutung hat auch der NaOH-Gehalt der Viskosen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Würz, A.-Ludwigshafen, **Zusammenhänge zwischen Aufbau und färberischem Verhalten synthetischer Fasern.** (Melliand Textilber. **36,** 356, 1955). (4½ S.)

Die Rohstoffe der synthetischen Fasern werden in Paraffinderivate, sauerstoff- und stickstoffhaltige Makromolekulare eingeteilt, von denen nur die letzteren durch ihre Aminogruppen in beschränktem Maße unmittelbar zur Farbstoffaufnahme befähigt sind. Die Anfärbbarkeit einer Faser hängt weitgehend von ihrer Quellungsfähigkeit ab, welche wiederum mit dem Verstreckungsgrad zusammenhängt. Für die Anfärbbarkeit spielen die amorphen Anteile der Faser die entscheidende Rolle, wenn auch auf dem Wege der Spinnfärbung Farbstoffe u. U. in die Kristallite unter Gitterstörung eingebaut werden können. Die Lichtechtheit von Celliton-Farbstoffen ist auf solchen Fasern besonders hoch, die wenig Wasser aufnehmen und dementsprechend wenig zur Wasserstoffperoxyd-Bildung befähigt sind. Bei naßgesponnenen Fasern hat der Hauteffekt, d. h. der Unterschied in den Eigenschaften von Fasermantel und Faserkern (besonders hinsichtlich der Dichte), für die Anfärbbarkeit große Bedeutung. Auch beim Strecken von Nylon beginnt die Orientierung der Kristallite an der Faseroberfläche. Eindeutige Beziehungen zwischen Farbstoffaufnahme und Faser-Feinstruktur bestehen nicht.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Hersh, S. P. und D. J. Montgomery-Princeton, N. J., **Static Electrification of Filaments. Experimental Techniques and Results** (Elektrostatische Aufladung von Fäden. Experimentelle Verfahrensweisen und Ergebnisse). (Text. Res. J. **25,** 279, 1955). (17 S.)

Es wird Faden auf Faden gerieben und die Reibkraft (senkrecht zu den Fäden) und Vorzeichen und Höhe der Aufladung gemessen. Die Höhe der Aufladung ist proportional der Länge der Fäden sowie der senkrecht zur Fadenrichtung wirkenden Kraft, dagegen unabhängig von der Berührungsfläche, der Spannung der Fäden und ihrer Geschwindigkeit. Wird dagegen ein Faden mit hohem spezifischen elektrischen Widerstand auf Metall gerieben, so wächst die Ladung proportional der Geschwindigkeit bis zu einem Grenzwert (dagegen kein Grenzwert bei Teflon). Es wird folgende elektrostatische Reihe gefunden, beginnend mit dem positiven Ende: Wolle, Nylon, Viskose, Baumwolle, Naturseide, Acetat, Lucite (Polymethakrylsäuremethylester), Polyvinylalkohol, Dacron, Orlon, Polyvinylchlorid, Dynel, Velon (Copolymerisat aus viel Vinylidenchlorid und wenig Vinylchlorid), Polyäthylen, Teflon. Nur wenn Metall an einem Isolator reibt, hängt die Höhe der Aufladung vom Abstand der Materialien in der elektrostatischen Reihe ab.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Foulon, A., **Alginate in der Textilindustrie.** (Melliand Textilber. **36,** 323, 1955). (1 S.)

Alginsäure ist polymere d-Manuronsäure; sie ist in Wasser unlöslich, ebenso die Salze zwei- oder mehrwertiger Metalle; zur Herstellung von Fäden erzeugt man die Kalziumsalze; diese lösen sich leicht in verdünnter Soda- oder Seifenlösung. Zur Erzeugung sehr dünner Wollstoffe werden Wollfäden, die für sich allein zu schwach zum Verweben sind, zusammen mit Alginatfäden verwebt; letztere werden nachträglich mittels Seifenlösung wieder entfernt. Sonst werden Alginate in der Textilindustrie noch als Verdickungsmittel (Zeugdruckerei, Keitschlichterei), Stabilisatoren, Emulgatoren und Gelbildner sowie zur Wasserreinigung (Kalksalzabscheidung) benutzt.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Peryman, R. V.-Leeds. **The Effect of Boiling on Wool in Aqueous Solutions. II. Solutions of Ammonium Salts with and without Ammonia** (Die Einwirkung siedender wäßriger Lösungen auf Wolle. II. Lösungen von Ammonsalzen mit und ohne Ammoniak). (J. Soc. Dyers and Col. **71,** 165, 1955). (6 S.)

Um das Verhalten des beim Färben von Wolle viel benutzten Ammonacetats und Ammonsulfats zu studieren, wurden zunächst die pH-Werte von Ammonsalzlösungen bei hohen Temperaturen untersucht und gezeigt, wie die pH-Werte für 100° C aus den bei Zimmertemperatur bekannten Werten richtig berechnet werden können. Die Änderungen der Bruchlast und des Disulfid-Schwefelgehaltes, welche Wolle durch siedende Ammonsalzlösungen mit oder ohne Ammoniak erfährt, entsprechen den pH-Werten für 100° C, nicht dagegen denjenigen für Zimmertemperatur.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Landells, G. und C. S. Whewell-Leeds. **The Preparation and Properties of Regenerated Cellulose containing Vinyl Polymers. II. Staining, Swelling and Stiffness Characteristics** (Die Herstellung und die Eigenschaften regenerierter Zellulose, welche Vinylpolymere enthält. Charakteristisches Verhalten hinsichtlich Anfärbung, Quellung und Steifheit). (J. Soc. Dyers Col., **71,** 171, 1955). (5 1/3 S.)

In Fasern aus regenerierter Zellulose (Viskose) kann man bis etwa 8% Vinylpolymere einlagern, ohne daß sich der Faserdurchmesser ändert. Dies entspricht einem Hohlraum von 10% in der Faser. (Preston und Nimkar (J. Text. Inst. **40,** 674, 1949) hatten mit einer andersartigen Methode 6% gefunden). Als Monomere wurden benutzt Methylmethakrylat (Polymerisation thermisch oder mittels freier Radikale), Akrylnitril, Styrol, Akrylnitril/Styrol und Methakrylsäureamid. Die Anfärbbarkeit wurde mittels Jodlösung, die Quellbarkeit mittels Kupferoxydammoniak, die Steifheit anhand der zum Biegen der Faser erforderlichen Kraft gemessen. Die Anfärbung zeigt, daß Akrylnitril am tiefsten in die Faser eindringt. Ähnliche Ergebnisse zeigt die Quellbarkeitsprüfung (die Auflösung in Kupferoxydammoniak wird durch die Polymeren verhindert). Die Steifheit nimmt in allen Fällen zu.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Mayr, H. H.-Linz/Donau, **Zur Kenntnis des osmotischen Verhaltens von Getreidewurzeln.** (Protoplasma **44,** 389, 1955). (23 S.)

Durch Bestimmen der hier graphisch und tabellarisch verzeichneten Grenzplasmolysewerte über die Vegetationsperiode von Hafer, Roggen, Gerste und Weizen mit Lösungsreihen von Mannit, KNO_3 und $Ca(NO_3)_2$ wird die Schädigung der Wurzeln bei N-Stoßdüngung nachgewiesen; nur durch Linsers zeitlich abgestufte Stadiendüngung ist das zu vermeiden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Koenig, J. H. und S. C. Lyons-New Brunswick, N. Y. und Elizabeth, N. Y., **Some Ceramic Mechanism and New Materials** (Über mechanisch-keramische Vorgänge und neue Materialien). (Ceramic Age **65,** 26, 1955). (14 S.)

Auf Grund von elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Vergrößerung bis zu 45000) von zentrifugierten Kaolinitteilchen (Georgia-Kaolin) wurde erkannt, daß Teilchen $< 2\,\mu$ im allgemeinen aus einzelnen, flachen, hexagonalen Täfelchen verschiedener Kristallperfektion bestehen, daß aber Teilchen $> 2\,\mu$ bis zu $40\,\mu$ und darüber Stapel seitlich verschobener Plättchen bilden, die sowohl eine geringere Trocken- als auch Brennschwindung haben als die Einzelplättchen. Während diese bei 1000° zu größeren Partikeln zusammensintern, dehnen sich die Kristallstapel akkordeonartig aus, behalten dabei aber im wesentlichen ihre Gestalt. Kaoline mit überwiegend Einzelplättchen sind plastischer als Kaoline mit überwiegend Stapeln. Durch geeignet gelenkte Zentrifugierung des Georgia-Kaolins stellen Verff. die „Ajax-Tone" her mit bestimmten Gehalten aus Einzelkristallen bzw. Stapeln. Durch Mischen der kalzinierten Stapel mit nicht kalzinierten Plättchen entstehen neue Rohstoffe, die infolge ihres Gehaltes an kalziniertem und damit größenordnungsmäßig nahezu gleichbleibendem Stapelmaterial standfester im Feuer sind und weniger schwinden. Bezüglich dieser „kontrollierten Tone" machen die

Verff. die Voraussage: „The archaic practice of using the clay essentially as it occurs eventually may be abandoned." — Außer vielen vorzüglichen elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Kaolinitplättchen und -Stapeln bringt die Arbeit auch Absolute über das Reaktionsvermögen von Kaolinit mit anderen Substanzen, z. B. Feldspat, Nephelinsyenit, Wollastonit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kallauner, O. und E. Kanclíř-Brno (ČSR), **Über die Wirkung von Glimmer auf die Eigenschaften von Zementmörteln.** (Silikattechnik **6,** 203, 1955). (2½ S.)

Glimmer wirkt schon in kleinen Mengen vermindernd auf die Festigkeiten von Normenzementmörteln, und zwar abhängig von Größe und Menge der Glimmerteilchen. Verwendet wurden Portland- und Hochofenzemente, Glimmerfraktionen von 2,0—0,2, 0,2—0,008 und < 0,008 mm. Die grobe Fraktion wirkt schon bei 1% Zusatz ungünstig auf die Festigkeiten, die feinste Fraktion erst bei 5%. Bei dieser Fraktion steigt auch die Mörtelplastizität mit steigender Glimmermenge an, jedoch ergibt sich bei allen Fraktionen ein erhöhter Wasserverbrauch zur Einhaltung einer bestimmten Konsistenz. Die Adhäsion des Zements am Glimmer ist sehr gering. Dünnschliffe zeigten, daß die Ausrichtung der Glimmerplättchen im Prüfkörper eine zufällige ist. Kathrein (Tonind. Ztg. **57,** 829, 1931) stellte dagegen fest, daß sich im Stampfbeton die Glimmerteilchen senkrecht zur Stampfrichtung orientieren.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Endell, J.-Geseke (Westf.), **Tone in Kohlen und Aschen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32,** 69, 1955). (2 S.)

Die Tone kommen in den Kohlen meist als glimmerartige Tone und Kaolinit vor, fein untergemischt oder als Einlagerung. Bei den Steinkohlen stellen sie neben Eisenoxyd und Kalk den überwiegenden Teil der späteren Asche dar; bei den Braunkohlen sind die Tone seltener mit der Kohle innig vermischt, sondern meist gesondert davon in mehr oder weniger dicken Schichten abgelagert. Bei der Veraschung treten die Tone in Reaktion mit Kalk, Eisenoxyd und Schwefel; sie bewirken den verstärkten Zerfall von Gips. — Bei Steinkohlenschlacken setzen Tone den Schmelzpunkt herauf, bei Braunkohlenaschen zunächst herab. Die Viskosität beider Schlacken wird durch Tone erhöht. Hieraus ergeben sich gewisse Folgerungen für die Schmelzkammer- und Cyklonfeuerung.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Zwetsch, A.-Mettlach/Saar, **Dilatometrische Messungen an keramischen Rohstoffen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32,** 63, 1955). (6¾ S.)

Die Dilatometeranalyse ist in der Lage, qualitative Hinweise auf die mineralische Zusammensetzung der keramischen Rohstoffe zu geben und so durch eine Voruntersuchung zu klären, ob das Material für den speziellen keramischen Verwendungszweck überhaupt in Frage kommt. 12 keramische Materialien (Kaoline, Bentonite, Feldspäte, Glimmer, Quarz) wurden mit dem Leitz-Dilatometer nach F. Bollenrath untersucht und die charakteristischen Kurven angegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bischoff, F.-Karlsruhe, **Herstellung und Untersuchung einiger niedrig schmelzender Gläser mit hoher Dielektrizitätskonstante.** (Glastechn. Ber. **28,** 98, 1955). (2 S.)

Mit steigendem Mol-%-Gehalt an PbO nimmt die DK von Gläsern im System $PbO/B_2O_3/SiO_2$, besonders aber im System PbO/B_2O_3, exponentionell zu. Die DK des Glases 90 Mol% PbO, 10 Mol% B_2O_3 ist etwa 80. Die chemische Resistenz dieser Gläser nimmt jedoch im gleichen Sinne ab. Ersatz des SiO_2 durch andere Oxyde ergibt stets eine Verminderung der DK. Eine wesentliche Verbesserung der chemischen Widerstandsfähigkeit ohne empfindliche Senkung der DK zeigt das Glas $PbO \cdot 0{,}9\ SiO_2 \cdot 0{,}1\ B_2O_3$ (DK = 17,7). Angegeben werden noch Dichte, dielektrischer Verlustfaktor, thermische Ausdehnung, Erweichungstemperatur, Feuchtigkeitsaufnahme, H_2O- und Säurebeständigkeit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Stegmüller, L. und P. Ney-München, **Reaktionen im festen Zustande beim Erhitzen von Glimmer-Kalk-Gemischen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32,** 27, 1955). (10 S.)

Calcit und Muskowit sind fast stets Bestandteile von Ziegellehmen und Zementrohstoffen. Die Kenntnis ihrer gegenseitigen Beeinflussung beim Brennen ist deshalb von Bedeutung. Der Reaktionsbeginn liegt nach 48-stündiger Erhitzung bei etwa 500°. Zwar ist die H_2O-Abgabe des Glimmers Bedingung für die Reaktion, doch reagiert nicht der entwässerte Glimmer im statu nascendi, sondern seine bei höherer Temperatur oder längerer Temperzeit entstandenen Zerfallsprodukte. Dabei erweist sich das CaO als um so reaktionsfreudiger, bei je niedrigerer Temperatur oder kürzerer Brennzeit der Kalk dissoziiert. Feinst verteilter Glimmer beschleunigt die Dissoziation von $CaCO_3$. Von 800° an ist der jeweils im Unterschuß vorhandene Reaktionspartner völlig verbraucht. Es bilden sich Wollastonit, ß-Dicalciumsilikat, Monocalciumsilikat, Tricalciumaluminat, Gehlenit, Anorthit, Leucit und Kaliophilit. Reaktionsverlauf und zeitliche Aufeinanderfolge der Reaktionen werden angegeben. Glasige Phasen oder niedrigschmelzende Reaktionsprodukte entstehen anscheinend nicht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Jebsen-Marwedel, J.-Gelsenkirchen, **Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Glases von oxydierender und reduzierender Atmosphäre — eine Folge „ambulanten" SO_3-Gehaltes.** (Glastechn. Ber. **28,** 161, 1955). (1 S.)

In der Tatsache, daß geringe Mengen wirksamer Substanzen bei normalen Flüssigkeiten genügen, um ihre Benetzungsfähigkeit stark zu ändern, sieht Verf. die Erklärung dafür, daß erfahrungsgemäß der Kontaktwinkel eines Glastropfens gegenüber seiner Unterlage in oxydierender Ofenatmosphäre minimale, bei reduzierender aber maximale Werte annimmt. Als wirksame Substanz wird dabei das SO_3 ($SO_2 + O_2$) der Ofenatmosphäre bzw. der Glasschmelze, also das „ambulante" SO_3 bzw. der sich wechselnd einstellende Gehalt der Glasoberfläche an SO_3 angenommen, wobei die Diffusionsgeschwindigkeiten von SO_3 bei der jeweils herrschenden Ofenatmosphäre aus dem Glas heraus und von der Ofenatmosphäre in das Glas hinein eine maßgebliche Rolle spielen. Gemessene Werte der Oberflächenspannung von Gläsern stimmen bezüglich ihrer Differenzen bei oxydierender und reduzierender Atmosphäre mit den aus der Literatur ersichtlichen Schwankungen der Oberflächenspannung größen ordnungsmäßig überein.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Geilmann, W.-Mainz, **Beiträge zur Kenntnis alter Gläser. III. Die chemische Zusammensetzung einiger alter Gläser, insbesondere deutscher Gläser des 10. bis 18. Jahrhunderts.** (Glastechn. Ber. **28,** 146, 1955). (10 S.)

Nach Versuchen von K. Beyermann, Th. Brückbauer und H. Jenemann (Mainz) teilt Verf. die Analysen von 60 antiken Gläsern mit und berichtet, daß die Zusammensetzung der orientalischen Gläser derjenigen der römischen Gläser aus dem Rhein-Main-Gebiet weitgehend ähnelt, daß aber die der deutschen Gläser völlig anders ist. Dieser Unterschied wird auf den Wechsel der Rohstoffe im 9. und 10. Jahrhundert zurückgeführt, wobei an Stelle von Soda Buchenholzasche zur Einführung der Alkalien verwendet wurde. Versuche haben gezeigt, daß durch einfaches Zusammenschmelzen von Asche und Sand auf Grund alter Vorschriften Gläser erhalten werden, deren wechselnde Zusammensetzung auf die Schwankungen der Aschebestandteile zurückgeführt werden können (Tabelle der Spurenelemente in Buchenholzasche).

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Padurow, N. N.-Würzburg, **Über die Transparenz von Porzellan mit Quarz aus Porphyren.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32,** 89, 1955). (8 S.)

Die Arbeiten von A. Dietzel und N. N. Padurow (Ber. Deutsche Keram. Ges. **31,** 7, 1954) über die Transparenz von Porzellan wurde auf Quarze aus jüngeren und älteren Porphyren ausgedehnt, wobei sich verschiedene Wirkungen auf die Porzellantransparenz ergaben. Die Porphyre enthalten zwei verschiedene Quarzarten: Einsprenglingsquarz und Quarz der Grundmasse. Der letztere ergibt höhere, der erstere geringere Transparenz, was auf unterschiedliche spezifische Oberfläche und verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der Quarze zurückgeführt wird. Außer der verschiedenen Transparenz ergibt sich auch eine quantitativ verschiedene Zusammensetzung bezüglich des Gehaltes der Porzellane an Restquarz, Mullit und Glasphase.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bloch, J.-M. und J. Charbonnelle-Nancy, **Obtention et étude de montmorillonites cuivriques** (Darstellung und Studium von Kupfer-Montmorilloniten). (Bull. Soc. Chim. France **511,** 1955). (2 S.).

Bei Einwirkung von Cupri-Ionen auf Na-Montmorillonit (präpariert aus terre Taourirt) entsteht Cu-Montmorillonit, der nach dem Trocknen auf 105° 93 mval. Cu^{++} pro 100 g Montmorillonit enthält, die als Folge einer hydrolytischen Reaktion als $Cu(OH)_2$ in den interkristallinen Räumen fixiert sind, nur teilweise durch Alkalien austauschbar sind und nur durch Säuren oder durch $(NH_4)_2CO_3$ vollständig wieder herausgelöst werden können. Durch Ammoniak geht es in $[Cu(OH)_2 \cdot (NH_4)_2]$ über, dessen Ammonium-Anteil durch Na^+, Mg^{++} oder Pyridin austauschbar ist. Die Anwesenheit dieses Komplexes verhindert die natürliche interkristalline Quellung des Montmorillonites. Der Schichtebenenabstand beträgt unverändert 12,2 Å. — Der erstere Autor hat übrigens auch die interkristalline Existenz eines Komplexes $[AgCl \cdot NH_4]$ wahrscheinlich gemacht, der ebenfalls die natürliche Quellung des Montmorillonites verhindert. E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Baumann, F.-Bonn, **Über einige Probleme zum Glänzvorgang bei Aluminium und Aluminiumlegierungen.** (Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen **8,** 14 1955). (4 S.)

Beim Poliervorgang zerbrechen die an der Oberfläche liegenden Metallkristalle in viele kleine Kristallite, die um so kleiner sind, je näher sie an der Oberfläche liegen. Die Tiefenausdehnung dieser Störung des Gefüges erstreckt sich oft bis 100 µ und darüber ins Innere des Metalles. Anodisch oder chemisch polierte Oberflächen zeigen diese Nachteile nicht. Infolge eines selektiven Auflösungsprozesses entsteht eine glatte und glänzende Oberfläche, deren Struktur dem Innern des Metalles entspricht. Im allgemeinen führt die Auflösung des Metalles in einer Säure zu einem Ätzabbau. An die Stelle dieses tritt bei den elektrochemischen Glänz-Prozessen ein selektiver Abbau, dessen örtliche Geschwindigkeit durch verschiedene Faktoren bestimmt ist. Eine Erklärung dafür, unter welchen Bedingungen ein Ätzangriff verhindert und ein Glänzeffekt erzielt werden kann, wird durch die Vorgänge der „Steuerung der Abtragung durch Teilpassivierung" und der „Steuerung der Abtragung durch Diffusion" gegeben.

Für den erzielbaren Glänzeffekt ist außer der Zusammensetzung des Bades auch die Zusammensetzung des zu glänzenden Werkstoffes von großer Bedeutung. F. Peters (Hagen)

Rohde, H.-Düsseldorf, **Präparation und übermikroskopische Untersuchung isolierter Gefügebestandteile in Stählen.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 155, 1955). (7½ S.)

Zur Lösung metallkundlicher Fragen wird die Untersuchung isolierter Gefügebestandteile im Elektronenmikroskop herangezogen. Eine neue Präparationstechnik, welche die Herstellung von stabilen „Mowital"-Trägerfolien und die Anwendung von Ultraschall gegen ein Zusammenballen der Teilchen enthält, schafft dafür die Voraussetzungen. Die Vorzüge des Verfahrens werden an einer Reihe von Abbildungen erläutert.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt a. M.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Hotten, B. W. und D. H. Birdsall-Richmond. Calif, **Phase Changes in Soap-Oil Dispersions** (Phasenänderungen in Seifen-Öl-Dispersionen). (Ind. Eng. Chem. **47,** 447, 1955). (4 S.)

Die Filtrierbarkeit von Dispersionen von Seifen in Ölen nimmt mit steigender Temperatur erst zu, fällt nach Erreichen einer bestimmter Temperatur steil ab und steigt dann erneut wieder an. Im Temperaturbereich des ersten Anstieges liegt das System als mikrokristalline Paste vor. Der darauf folgende Abfall der Filtrierbarkeit ist durch Gelbildung bedingt. Das Filtrat besteht in diesen beiden Temperaturbereichen aus seifenfreiem Öl. Beim zweiten Anstieg löst sich die Seife im Öl auf. Die Temperaturen für die Gelbildung und Auflösung sind bei den Ca- und Al-Seifen niedriger als bei den Li- und Na-Seifen, sie nehmen ferner mit zunehmendem Molekulargewicht des Seifenanions und vor allem durch Anwesenheit einer Doppelbindung ab. Die Art des Öles hat nur einen untergeordneten Einfluß auf die Übergangstemperaturen. Die Filtrierbarkeit im Bereich der mikrokristallinen Paste wird vor allem durch die Größe und Gestalt der Seifenkristallite, aber auch durch andere Faktoren bestimmt. H. Lange (Düsseldorf)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Stüpel, H.-Hochdorf, Schweiz, **Der Wirkungsmechanismus von Carboxymethylcellulose im Waschvorgang.** (Melliand Textilber. **36,** 355, 1955). (1 S.)

Carboxymethylcellulose (CMC) erhöht das hmutztragevermögen synthetischer Waschmittel. erfür sind zwei Wirkungsmechanismen möglich, mlich Umhüllung des Schmutzes durch CMC oder sorption von CMC an der Textilfaser. Mit Hilfe r Fluoreszenzmikroskopie im UV-Licht unter Anbung mit Acridinorange konnte festgestellt wern, daß CMC an den verschiedensten Schmutzsorn adsorbiert wird. Dagegen konnte unter waschchnischen Bedingungen auf Textilfasern kein CMC chgewiesen werden. Hieraus wird geschlossen, ß entweder CMC an den Fasern so adsorbiert rd, daß sie unter den Versuchsbedingungen nicht oresziert, oder daß CMC sich primär mit dem hmutz vereinigt. H. Lange (Düsseldorf)

Osipow, L., D. Marra, C. T. Snell und F. Snell-New York, **Detergency Studies with Sulted Tallow Alcohols** (Untersuchungen der Reinigungswirkung mit sulfatierten Talgalkoholen). (Ind. ng. Chem. **47,** 492, 1955). (4³/₄ S.)

Die Na-Salze zweier sulfatierter Talgalkohole rden hergestellt. Der eine war unter Erhaltung r Doppelbindungen durch Reduktion mit Natrin, der andere unter Absättigung der Doppelbingen durch Hydrierung aus Talg gewonnen worn. Diese beiden Produkte sowie ihre Mischungen tereinander und mit anderen synthetischen Reigungsmitteln wurden auf Löslichkeit, Oberflächend Grenzflächenspannung, Schaumeigenschaften, mulgiervermögen und Wirksamkeit als Geschirrülmittel sowie als Waschmittel für Baumwolle d Wolle geprüft. Je nach dem Verwendungszweck eines der beiden Produkte für sich allein oder ne Mischung untereinander bzw. mit anderen nthetischen Reinigungsmitteln günstiger.

H. Lange (Düsseldorf)

Graeser, W.-Badenweiler, **Einwirkung von lor abspaltenden Waschmitteln auf knitterfest sgerüstete Gewebe.** (Melliand Textilber. **36,** 459, 55). (3¹/₄ S.)

Gewebe, die man durch Ausrüstung mit Aminoasten knitterfest gemacht hat, nehmen Chlor (mits der freien Aminogruppen) auf. Es wird die serschädigung untersucht, die nach Waschbehandngen, evtl. mit anschließender Belichtung, auftritt obei zurückgebliebenes Chlor, u. U. auch die Ausschung der Harze eine Rolle spielen). Es wurden sonders bei den mit Harz behandelten Geweben ch Waschbehandlung mit Chlorbleichlaugen und schließender Belichtung Faserschädigungen feststellt. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ross, J., P. T. Vitale und A. M. Schwartzw Jersey und Washington, **The Suppression of il Redeposition** (Die Unterdrückung des Wiederfziehens von Schmutz). (J. Amer. Oil Chem. Soc. , 200, 1955). (3¹/₂ S.)

as Aufziehen von Graphitteilchen aus einer ßrigen Suspension (Aquadag) auf Baumwolle rd durch Salze verstärkt. Sogar ein anionaktives aschmittel wie Na-Alkylsulfat gibt durch seine Naonen einen schwachen Salzeffekt. Viel stärker als -Ionen wirken mehrwertige Kationen. Mittel wie B. $Na_5P_3O_{10}$ oder das Na-Salz der Äthylendiaminraessigsäure unterdrücken die Wirkung der Cand Mg-Ionen aus hartem Wasser durch Komplexdung. Jedoch werden mit diesen Mitteln auch a-Ionen eingeführt, die bei überstöchiometrischer gabe des Mittels das Aufziehen erneut verstärken. ife unterdrückt die Wirkung der Ca- und Mgnen durch Fällung; bei überstöchiometrischer Zugabe tritt keine wesentliche Zunahme des Aufziehens ein. Na-Carboxymethylzellulose verhindert schon in kleinen Konzentrationen das Aufziehen auch bei Anwesenheit von Ca- und Mg-Ionen, ohne diese Ionen zu fällen oder komplex zu binden.

H. Lange (Düsseldorf)

Blokker, P. C.-Amsterdam, **Phase Studies of the Systems Synthetic Soap-Sodium Chloride-Water** (Phasenuntersuchungen an den Systemen synthetische Seife-Natriumchlorid-Wasser). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **32,** 216, 1955). (5 S.)

Das System sekundäres Natriumalkylsulfat (C_8-C_{18})-NaCl-H_2O wurde bei 50° und bei 80° eingehend untersucht. Es treten mehrere Zwei- und Dreiphasenbereiche auf. Die Phasendiagramme und die Eigenschaften der Phasen sind denen, die mit Fettsäure-Seifen erhalten werden, qualitativ sehr ähnlich. Wird das durchschnittliche Molekulargewicht des Alkylsulfats erhöht, indem man vom C_8-C_{18}-Gemisch auf C_{10}-C_{18}, C_{12}-C_{18} und C_{14}-C_{18} übergeht, so wird das Gebiet der isotropen Lösung immer kleiner, und das ganze Diagramm verschiebt sich nach kleineren Salzkonzentrationen. Mit Präparaten, die eine einheitliche Alkylgruppe haben, darunter auch Alkylsulfonaten und Alkylarylsulfonaten, wurden einzelne Testversuche ausgeführt. Die Bildung von flüssig-kristallinen Phasen sowie von Zwei- und Dreiphasenbereichen wird durch die geometrische Anisotropie der Moleküle und durch ein geeignetes Verhältnis des polaren Charakters der verschiedenen Atomgruppen bestimmt.

H. Lange (Düsseldorf)

Barker, G. E. und H. J. Ranauto-Wilmington, **Solid Nonionic Surface-Active Agents** (Feste, nichtionogene oberflächenaktive Mittel). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **32,** 249, 1955). (3¹/₂ S.)

Flüssige oberflächenaktive Polyäthylenoxydaddukte können mit Harnstoff unter Komplexbildung verfestigt und zu Pulver oder zu geformten Stücken verarbeitet werden. Zwei auf dieser Grundlage hergestellte Handelsprodukte zeigen ein sehr gutes Waschvermögen an Baumwolle und zeigen auch in Kombination mit Alkylarylsulfonaten unter Zusatz alkalischer Salze in hartem Wasser eine gute Wirkung. Oberflächen- und Grenzflächenspannung, Schaum- und Netzvermögen der beiden Produkte werden angegeben.

H. Lange (Düsseldorf)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Trawinski, H.-Wiesbaden, **Hydrozyklone in der Erzaufbereitung.** (Chem. Ing. Techn. **27,** 13, 1955).

Auf mehreren Gesellschaftstagungen des Jahres 1954 wurde über erste deutsche Erfahrungen über die Verwendung des Hydrozyklons in der Erzaufbereitung zusammenfassend berichtet. Dieses jüngste Gerät in der Naßaufbereitung hat sich danach bewährt in der Klassierung, als Waschzyklon für Eisenerz, Kupferzink und Bleierz, als Niederdruckzyklon bei der Kohlenaufbereitung. — Der Hydrozyklon arbeitet nach dem gleichen Prinzip anderer bisheriger Apparatetypen als Strömungsklassierer, wobei er an die Stelle der Fallbeschleunigung die Zentrifugalbeschleunigung setzt, den Trenneffekt für das Mahlgut damit bis auf das Tausendfache verstärkt und Herabsetzung der Trennkorngröße, Verbesserung der Trennschärfe, Verkleinerung des Raumbedarfs und des Zeitaufwandes erbringt. Anwendung fand das bei der Klassierung von Flotationskonzentraten, der Abschlämmung toniger und lehmiger Be-

standteile von Kies, Kalk u. a. Mineralien, bei der Feinschlämmung von Wertprodukten. Kreislaufmahlung mit Hydrozyklonen erfuhr erfolgreiche Anwendung für Blei-Zink-Erze in Rohgut- und Mittelproduktvermahlung (Rammelsberg, Ramsbeck), auch für Überkornabscheidung, für Klassierung von Flotationsbergen und Schwerspat und Entschlämmung. Besondere Erfolge mit liegender Einbauart werden hervorgehoben. — Waschzyklone dienen in der Kohlenwäsche wie in der Erzaufbereitung zur Sortierung in einer Dispersion in stabiler Trübe. Auf den bedeutsamen Einfluß des Kegelwinkels wird an Verteilungszahlenkurven bezüglich der erzielten Trennschärfe besonders hingewiesen. Fragen der geometrischen Form des Zyklons und der Betriebsbedingungen wurden im Schrifttum reichlicher diskutiert, gute Erfahrungen von Eisenerzaufbereitung (Harzvorland) und von Mechernich gemeldet. — Im Niederdruckzyklon (< 0.5 atü Zulaufdruck) wirkt sich zunächst ein herabgesetztes Verhältnis der Radialbeschleunigung zur Erdbeschleunigung ungünstig für die Trennschärfe aus, was jedoch bei horizontaler Lage ausgeschaltet werden kann. Bei stehender Bauart wird dann die Formgebung gegenüber dem üblichen Driessen-Zyklon wesentlich abweichend, was in Einzelheiten erläutert wird.

H. Seifert (Münster/W.)

Fortschritte bei der Reinigung von Abgasen in der Metallhüttenindustrie. Kurzvorträge auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute am 4. 9. 1954 in München. (Erzmetall **8**, 101, 1955). (16 S.)

Barth, W.-Karlsruhe. Die physikalischen Grundlagen der Entstaubungsgesetze des Luftwiderstandes, mechanische Entstaubung, elektrische Entstaubung.

Hansen, Th.-Langenberg. Reinigung von Abgasen durch Filter: Filtersäcke aus Textilfaser bis Temperaturen von 100° C; synthetische Gewebe bis Temperaturen von 180° C; Glasgewebe für Temperaturen über 180° C.

Möbus, W.-Frankfurt. Elektrische Gasreinigung. Beschreibung technischer Anlagen.

Barth, W.-Karlsruhe. Die Reinigung von Gasen mit Hilfe von Zyklonabscheidern.
Behandlung der Gesetzmäßigkeiten und der Bauarten.

Eichfelder, K.-Essen. Naßreinigung von Abgasen, insbesondere mit Venturi-Srubber.

Darlegung der Wirkungsweise insbesondere des Pease-Anthony-Zyclonic-Scrubber.

F. Peters (Hagen)

20. Sonstiges

Sauer, E.-Stuttgart, **Über das Verhalten der Bindung von Holzleimen bei Dauerbeanspruchung (I)** (Holz-Zbl., **97**, 1, 1954). (8 S.)

Die zur Prüfung von Holzleimen ausgearbeiteten und in Normblättern niedergelegten Methoden zur Messung von Leimfestigkeiten sind nach Ansicht des Verfassers zur Beurteilung der Leime nicht ausreichend. Es werden Methoden zur Messung der Festigkeit bei Hirnholzverleimungen und zur Prüfung der Dauerbeanspruchung unter fortgesetzter wechselnder Zug- und Druckbelastung angegeben. Messungen an Glutinleimen ergeben hohe Dauerbeständigkeit, wobei die Viskosität der Leime von untergeordneter Bedeutung ist. Auch Kaseinleime verhalten sich vor allem bei Heißhärtung gut.

R. Köhler (Düsseldorf)

Sauer, E.-Stuttgart, **Über das Verhalten der Bindung von Holzleimen bei Dauerbeanspruchung (II)** (Holztechnik, 1955, Heft 2). (3 S.)

Die vom Verfasser angegebenen Methoden der Prüfung von Holzverleimungen bei Dauerbeanspruchung (vgl. vorstehendes Referat) werden zur Prüfung von Verleimungen mit Harnstoff — Formaldehydharzen, Phenolformaldehydharzen und Polyvinylacetatdispersionen angewandt. Harnstoff-Formaldehydharzleime geben bei hoher Bindefestigkeit der Hirnholzverleimung einen merkwürdigen Rückgang der Festigkeit bei Dauerbeanspruchung. Phenolformaldehydharzleime verhalten sich nicht einheitlich. Ein Fabrikat zeigt unwahrscheinlich hohe Bindefestigkeit, die auch bei Dauerbelastung kaum zurückgeht, während andere Phenolharzleime sich schlechter verhalten. Die Bindefestigkeit und Dauerbeständigkeit der Polyvinylacetatleime ist weniger günstig.

R. Köhler (Düsseldorf)

Sauer, E.-Stuttgart, **Klebstoffe.** (Chemiker Ztg. **78**, 805, 1954) (4 S.). (Chemiker Ztg. **78**, 838, 1954). ($5^1/_2$ S.)

Es wird eine Übersicht über die zahlreichen Klebstoffe und ihre Anwendungsgebiete gegeben. Technisch verwendete Klebstoffe sind im wesentlichen:

Eiweißstoffe (Glutin, Kasein, Blutalbumin), Kohlenhydrate (Stärkekleister, wasserlösliche Celluloseäther wie Methylcellulose und Carboxymethylcellulose, Gummi arabicum), Kondensationskunstharze (Harnstoff-, Melamin-, Phenol- oder Resorzin-Formaldehydkondensationsprodukte), ferner Dispersionen von Polyvinylacetat und Lösungen von Nitrocellulose, Kautschuken oder ähnlichen Stoffen in organischen Lösungsmitteln. Für die Holzverleimung benutzt man heute neben den Eiweißstoffen vor allem die Kondensationskunstharze, für die Papierverklebung neben den Stärkekleistern weitgehend die wasserlöslichen Celluloseäther. Eine erhebliche Bedeutung für die Holzverleimung haben Dispersionen von Polyvinylacetat gewonnen. Zahlreiche Spezialklebungen unter Verwendung verschiedenster Kunststoffe werden besprochen.

R. Köhler (Düsseldorf)

Berichtigung

zur Arbeit

„Lichtstreuungsapparatur für kinetische Untersuchungen"

Von E. Ühlein und J. Stauff — Frankfurt am Main

Kolloid-Z. **142**, 150 (1955).

In der Zusammenfassung auf Seite 161 muß es in der zweiten Zeile heißen:
statt „Winkelabhängigkeit": „Wellenlängenabhängigkeit".

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

In Vorbereitung

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von Prof. Dr. **WILHELM JOST**
Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Zweck und Ziel der Sammlung:

Bei dem unübersehbaren Anwachsen des wissenschaftlichen Schrifttums wird das Bedürfnis nach zusammenhängenden Darstellungen immer stärker. Monographien und Handbücher vermögen es nicht ausreichend zu befriedigen. Kürzere Handbuchbeiträge aber, versteckt in vielbändigen Werken, finden oft zu wenig Beachtung.

Zwar werden rein referierende Berichte und Literaturzusammenstellungen von mehreren Zeitschriften gebracht, jedoch besteht ein Mangel an knapp gefaßten kritischen und zukunftweisenden Fortschrittsberichten, die zugleich die Stellungnahme führender Fachleute zum Ausdruck bringen und sich an breitere Kreise wenden.

Um derartige Darstellungen anzuregen und dafür einen gemeinsamen Rahmen zu bieten, wurde die Sammlung

Fortschritte der physikalischen Chemie

geschaffen. Der Plan dafür bestand schon seit längerer Zeit, noch zu Lebzeiten von H. Ulich, mußte jedoch zunächst infolge der Kriegs- und Nachkriegsverhältnisse zurückgestellt werden. Die Notwendigkeit für die Sammlung besteht nach wie vor.

Die Sammlung soll daher Berichte aus allen Gebieten der reinen und angewandten Physikalischen Chemie bringen.
Die Darstellungsform soll für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis und der Nachbarwissenschaften verständlich und anregend sein. So soll mit den Jahren eine handbuchartige Sammlung über das weite Gebiet der Physikalischen Chemie entstehen, welche alle jeweiligen Fortschritte umfassen soll und sich dauernd erneuert.

Die Bände erscheinen zwanglos in verschiedenem Umfang im Oktavformat. Jeder Band ist selbständig und einzeln käuflich. Für den einzelnen Beitrag ist ein durchschnittlicher Umfang von 5 – 6 Bogen (ca. 80—100 Seiten) vorgesehen.

Als erste Bände sind in Vorbereitung:

100 Jahre Chlorknallgas Von Prof. Dr. E. Cremer-Innsbruck

Physikalische Chemie des Fluors und Fluorwasserstoffes
Von Dr. E. U. Franck-Göttingen

Chemische Reaktionen in Stosswellen
Von Prof. Dr. M. Greene und Dr. H. Toennies-Providence/R. J.

Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
Von Dr. B. Honigmann-Berlin

Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung
Von Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Amperometrische Titrationen Von Dr. N. Konopik-Wien

Deformationsvorgänge bei Cellulose
Von Prof. Dr. O. Kratky-Graz

Ausgewählte Methoden zur Reindarstellung von Substanzen
Von Dr. L. Sieg-Essen

Roentgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen
Von Prof. Dr. H. Witte-Darmstadt

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 140 und 141 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

HELLMA
Glastechnische Werkstätten
G · M · B · H · MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. **Hermann Schuncк**, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953. Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Books on thermodynamics are so numerous that any author responsible for an addition to the long list must justify this action. One asks, before opening this book, whether it contains something that is not in its predecessors, or if it treats its subject with a different emphasis. Perusal of its contents gives a positive answer to both queries... More than 100 illustrations are included, and from the opening pages of the book to its end the reader is kept in close and wholesome contact with experimental facts. It is a lively, enthusiastic, and, in the reviewers's estimate, a successful exposition of the thermodynamic method of reference states to a variety of physicochemical themes... Dr. Schunck's book is doubly welcome. It is meritorious in itself, and it also signals a revival of post-war physical chemistry in Germany.

E.A. Moelwyn-Hughes in: Chemistry & Industry

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Soeben abgeschlossen:

Fortschritte der Serologie

Von Prof. Dr. Hans Schmidt = Marburg/Lahn

2. vollkommen neubearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage

XXIV, 1114 Seiten mit 87 Abb. 1955. Kunstleder 150,— DM

Nach Ausgabe der Schlußlieferung 17 – 18 ist der Subskriptionspreis erloschen und das Gesamtwerk nur mehr komplett gebunden lieferbar.

Aus dem Inhalt:

Kapitel I: Antigene

A. Allgemeines über Antigene und Spezifität
B. Allgemeines über Eiweiß
C. Die Spezifität des Eiweißes
D. Chemisch verändertes Eiweiß
E. Die künstlich zusammengesetzten Antigene (konjugierte Antigene)
F. Die Kohlehydrat-Eiweiß-Verbindungen
G. Ergebnisse der mit chemisch markierten Antigenen durchgeführten serologischen Versuche
H. Reaktionen mit einfachen Substanzen bekannter chemischer Konstitution
I. Die Reichweite der Spezifität
K. Mikrobielle Antigene

I. Die Typhus-Paratyphus-Enteritis-Gruppe
II. Die Dysenteriebakterien
III. Die Gruppe der Coli- und Kapselbakterien
IV. Proteusbakterien
V. Gonokokken
VI. Meningokokken
VII. Pneumokokken
VIII. Streptokokken

L. Bakterielle Toxine und tierische Gifte
M. Die heterogenetischen Antigene und Antikörper
N. Virus
O. Phagen

Kapitel II: Der Antikörper

A. Die Natur der Antikörper als Serumglobuline
B. Technisches zur Ultrazentrifuge und zur Elektrophorese
C. Ergebnisse der Ultrazentrifugierung von Proteinen
D. Die Serumstruktur von normalem und Immunserum auf Grund der Elektrophorese
E. Die Beziehung der durch Fällungsmethoden erhaltenen Serum-Eiweißfraktionen zu den elektrophoretisch nachweisbaren Komponenten
F. Die Plasmafraktionierung
G. Reinigung der Antikörper

Kapitel III: Die Antigen-Antikörper-Bindung

A. Die Bindung des Antikörpers als seine Funktion
B. Unmittelbare Begleiterscheinungen der Antigen-Antikörper-Reaktionen

Kapitel IV: Die Bildung des Antikörpers

A. Biologisches zur Antikörperbildung
B. Ort der Antikörperbildung
C. Geschwindigkeit der Antikörperbildung
D. Die Ausscheidung der Antikörper
E. Beeinflussung der Antikörperbildung
F. Die Theorien der Antikörperbildung
G. Die künstliche in-vitro-Herstellung von Antikörpern aus dem Antigen

Kapitel V: Die mittelbaren und sekundären Folgeerscheinungen der Antigen-Antikörper-Reaktion

A. Die Hämolyse
B. Das Komplement
C. Die Komplement-Bindungs-Reaktion

Kapitel VI: Besondere serologische Reaktionen

A. Die Hämagglutination
B. Die allgemeinen Erscheinungen der Hämagglutination
C. Konglutination
D. Die zytotoxischen Antikörper
E. Bakterizidie und Phagozytose
F. Der Liquor cerebrospinalis
G. Tumoren
H. Die Abderhaldensche Ferment- und ähnliche Enzym-Reaktionen
I. Die unspezifischen Eiweißreaktionen
K. Die Blutgerinnung

Anhang: Ergänzungen zum Text

Autorenregister — Sachregister

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par
W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff,
E. Mulder et A. C. Oudemans.

Herausgegeben von der Königl. Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Königl. Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, den Haag.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jedes Monates) außer im August und September in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij 1e Wetelingplantsoen 8, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos.

Bureau der Redaktion: Lange Voorhout 5, den Haag

Physikalisch-Technische Lehranstalt

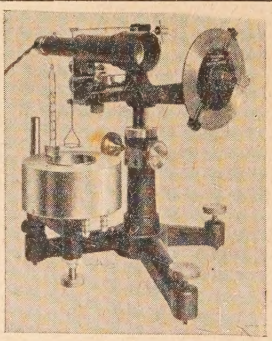
Dr. habil. H. Harms

Lübeck-Schlutup
Industriegelände 307 — Ruf 34386

Die Schule für „Ingenieure und Technische Assistenten der Fachrichtung Physik" im Bundesgebiet

Beginn der Ausbildung:
April und Oktober

Schuleigenes Internat
Prospekte auf Anforderung



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39 a

Wo fehlt eine?
Wir liefern alle Marken gegen bequeme Monatsraten, Anzahlung schon ab 4.- Postkarte genügt und Sie erhalten kostenlos unseren großen Schreibmaschinen-Ratgeber Nr. 339 B

NOTHEL+CO·Göttingen

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Verlages Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt bei. Wir bitten die Leser um Beachtung.